

CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE

GENIE CHIMIQUE

VOL. 5

JUNE 1956

No. 3

Hold-up and pressure drop for water irrigating "non-wettable" coke

G. C. GARDNER

Development Dept., Imperial Smelting Corporation Limited, Avonmouth, England

(Received 29 June, 1955)

Abstract—Simultaneous measurements of the liquid hold-up and of gas pressure drop, for beds of "non-wettable" coke (contact angle about 90°) irrigated by water counter-current to an uprising gas stream, were made for water rates from 0.8 to 12 ft.³/hr. ft.² of column cross-section and for pressure drops up to 4" W.G./ft. height of column. Coke size ranges were $\frac{1}{4}$ "– $\frac{1}{2}$ ", $\frac{1}{2}$ "– $\frac{3}{4}$ " and $\frac{3}{4}$ "–1".

It is shown that the hold-up can be separated into two quantities – that assumed to be in a "virtual state of rest" and that flowing over the packing surface. The first part consists of a quantity H_S , the "static" hold-up, which will not drain from the packing when liquor and gas flow are stopped; a quantity H_F , which must be added to H_S when liquor flows, but which is independent of the liquor rate, and a quantity $K_1 h^n$ which indicates that some liquid is held in a state of rest by the pressure drop h . The contribution to the hold-up from liquid flowing over the packing surface is expressed by means of a flow equation for the case of zero gas velocity, but the equation must be modified to account for the retardative or dispersive effect of the gas on the liquid when the gas flows. The contribution of flowing liquid to the hold-up is shown by the last term in the complete hold-up equation for the experimental system.

$$H = H_S + H_F + K_1 h^n + \frac{L^{0.8}}{(1-h)^{\frac{1}{2}}} [K_2 + K_3 V_G^r]$$

The exponent r is constant for all packing sizes and equals 7.4. H_S , H_F , K_1 , K_2 , K_3 and n all vary with packing size but, with the exception of H_S , none can be correlated with that variable, as each shows a reversal of trend in passing from the smallest coke size to the largest. This anomaly may not be experienced for wetting systems.

The pressure drop is correlated in terms of the true gas velocity. It is found that there are two gas velocity ranges, in the lower of which the liquor rate has no direct effect upon the pressure drop and in the upper one it has only a slight but definite effect.

$$\text{Lower velocity range } h \left(\frac{\rho_L}{\rho_W} \right) = k_1 V_G^{1.88}$$

$$\text{Upper velocity range } h \left(\frac{\rho_L}{\rho_W} \right) = k_2 L^{0.075} V_G^{2.65}$$

k_1 and k_2 are empirically correlated in terms of packing size.

In conclusion, it is emphasized that the correlations in this work were made possible by using the true gas velocity, based on the free space in the packing, rather than the superficial velocity, and it is suggested that the mechanics of packed columns will never be fully understood until this variable finds greater use in theoretical investigations.

Résumé—Les auteurs ont procédé à des mesures simultanées du hold-up liquide et de la perte de charge pour des lits de coke non mouillables (angle de contact d'environ 90°) arrosés d'eau circulant à contre-courant d'un gaz ascendant. Ces mesures ont été faites pour des vitesses

de l'eau allant de 0,8 à 12 ft.³/hr. ft.² de section droite de la colonne et pour des pertes de charge allant jusqu'à 4" W.G./ft. de hauteur de colonne.

Les dimensions du coke étaient de $\frac{1}{8}$ " à $\frac{1}{2}$ ", $\frac{1}{4}$ " à $\frac{3}{4}$ ", et $\frac{3}{8}$ " à 1.

Les auteurs ont montré que le hold-up comprend deux quantités : la première qui correspond à un "état virtuel de repos," la deuxième à l'écoulement sur la surface du garnissage.

H_S représente le hold-up "statique," la fraction liquide qui est retenue dans la colonne ne fonctionnant pas, H_F s'ajoute à H_S quand le liquide s'écoule et est indépendant de la vitesse du liquide, $K_1 h_n$ indique qu'une partie du liquide est retenue en état stationnaire par la perte de charge h .

La part du hold-up, due au liquide s'écoulant sur la surface du garnissage s'exprime au moyen d'une équation d'écoulement dans le cas d'une vitesse gazeuse nulle, mais cette équation peut être modifiée pour tenir compte de l'effet du gaz.

Pour le système en expérience, la contribution de l'écoulement liquide est mesurée par le dernier terme de l'équation complète.

$$H = H_S + H_F + K_1 h_n + \frac{L^{0.8}}{(1-h)^4} K_2 + K_3 V_G^r$$

L'exposant r est constant pour toutes les dimensions de garnissage et égal à 7,4. H_S , H_F , K_1 , K_2 , K_3 et n varient tous avec la dimension du garnissage, mais à l'exception de H_S , on ne peut en relier aucun à cette variable car chacun s'inverse de sens en passant d'un coke de très petite dimension à un coke de très grande dimension. Cette anomalie ne peut pas être étudiée expérimentalement pour des systèmes mouillants.

Les auteurs relient la perte de charge en termes de vitesse vraie du gaz. Ils trouvent qu'il y a deux domaines pour cette vitesse : dans le plus faible, la vitesse de la liqueur n'a pas d'effet direct sur la perte de charge, dans le plus fort, l'effet est faible mais défini.

INTRODUCTION

This work is part of a programme designed to give an insight into the manner of flow of slag over coke counter-current to an uprising gas stream, and later to indicate the heat and mass transfer rates to be expected between the slag and the gas. The information in this, the first part of the work, is solely concerned with the dynamics of flow of the two phases, and thus presents correlations of pressure drop and hold-up in terms of the gas and liquid flow rates.

It would be extremely difficult to carry out accurate experiments on the high temperature slag-coke system, and it was decided to use a low temperature model of water flowing over coke treated with a silicone fluid to make it non-wettable. In this way allowance was made for the principal difference between the slag-coke system and those systems investigated by other authors in connection with packed absorption and distillation columns. A difference, which may be regarded to be of secondary importance,

was that the liquor flow rate range studied was 0.8-12 ft.³/ft.² hr., whereas other investigators have been more interested in flow rates above 10 ft.³/ft.² hr, for in absorption and distillation columns the flow rate is easily controlled by recirculation or reflux, and high rates are normally desired for the best use of the packing surface.

HISTORY

Previous work on the fluid dynamics of packed columns can be divided broadly into two groups.

1. Work making qualitative observations of the flow conditions, together with empirical correlations of pressure drop in the gas stream, hold-up of liquor and the transfer coefficients per unit volume.
2. Work which has been interested in determining the actual liquor surface available for the transfer processes or the actual wetted surface of the packing.

Of the first group the work on hold-up and pressure drop exemplified by MACH [7], UCHIDA and FUJITA [18], ELGIN and WEISS [1] and JESSER and ELGIN [5] is of immediate interest. Qualitatively it was observed that at zero gas and liquor flow there was a static hold-up which would not drain away and which resided at the points of contact between the packing elements. With liquor flow, but no gas flow, the liquor flowed over the packing surface, and it was only at the higher rates that any great proportion of the liquor left the packing to pour through the gas, before recontacting a solid surface. The data for hold-up at zero gas flow has recently been correlated by OTAKE and OKADA [10], who showed that the hold-up increases as the superficial liquor velocity to the power of 0.51 or 0.676, depending upon a modified Reynold's Number. This correlation will be discussed in more detail later.

With the liquor rate held constant, the hold-up showed no appreciable increase with respect to the superficial gas velocity until a point was reached in the loading range, or just before flooding, when it rose sharply. A similar effect was observed for the pressure drop, which increased steadily to approximately the same critical point, and then rose sharply to flooding. No attempt was made to correlate hold-up in terms of pressure drop. On the other hand at least two sets of investigators, Uchida and FUJITA [18] and REED and FENSKE [11], have formed correlations for the opposite effect of hold-up on pressure drop for atmospheric and vacuum systems respectively, but their presentations are such that no accurate reassessments of the data could be made to reverse the relative importance of the variables. Both sets of investigators employed the hold-up to account for a decrease in free volume of the packed column, but neither plotted their data directly in terms of the true gas velocity. Recently one other investigation, LERNER and GROVE [16], has emphasised the importance of hold-up in modifying the gas velocity. A simple correlation was made for the flooding point, which implies

that flooding is incipient when a critical true gas velocity is reached. As the hold-up is virtually constant for a given liquid rate for gas velocities up to the flooding point, the theory was easily tested from published data.

The second and more recent set of investigators has started from the viewpoint that, although the transfer coefficients per unit volume are the most useful to employ in practice, they should be separated into transfer coefficients per unit area and the transfer areas per unit volume. The problem is to measure one or other of the quantities, but unfortunately the various methods employed have given very diverse results. MAYO, HUNTER and NASH [8] measured the extent of staining of paper rings, GRIMLEY [2] measured the electrical conductivity of the liquid over a certain column height, VAN KREVELEN, HOFTIJZER and VAN HOOREN [14], WEISMAN and BONILLA [15] SHULMAN and DEGOUFF [12] and ISHINO and OTAKE [4] measured transfer rates in packed systems and compared them with rates obtained from surfaces of known area.

There are a number of objections to those investigations concerning transfer processes, some of which could have been overcome by preliminary hold-up and pressure drop experiments. Most of them used transfer correlations employing the superficial gas velocity, and no allowance was made for changes in the velocity when the void space was decreased by hold-up. This may be a significant factor even if the static hold-up alone is considered. ISHINO and OTAKE made the almost certainly invalid assumption that the liquid velocity was the same as if the whole void space was occupied by liquid. Secondly, if the mass or heat transfer coefficients could be used to measure surface area, the momentum transfer coefficient could be used in the same way, by comparing pressure drops, and the error made by VAN KREVELEN in assuming that the total surface area exposed to the gas was equal to the surface area of the dry packing could at least be reduced. Lastly, interpretation of the hold-up results in terms of known flow equations might allow some conclusions to be reached as to the condition of the fluid in the

column, which would be useful in explaining the other transfer data. It is for these reasons that the experiments in this work have been performed before any mass-transfer experiments have been made. Although the system investigated may be regarded as a special one, it is believed that the results have implications of general value to irrigated packed columns, and may find applications outside the slag-coke system which it is primarily required to elucidate.

THEORETICAL

The true gas velocity V_G , which is the gas volume per unit time per unit packed cross-section divided by the fractional free volume of the packing, taking into account hold-up, is used throughout this work in preference to the superficial gas velocity, which is merely the gas volume per unit time per unit packed cross-section.

1. Pressure Drop.

The pressure drop through dry packed columns has been the subject of investigation by numerous authors. For the present purpose the correlation given by MOTT [9] is suitable as it uses the surface area of the packing as a variable, thus allowing the calculation of the total exposed surface area in an irrigated column from pressure drop measurements.

For single phase flow through a packed column the friction factor ψ , is plotted versus the Reynold's number Re where ψ and Re are defined by the equations

$$\psi = h \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right) \frac{2g}{V_G^2} \frac{\epsilon d}{(f/k)(1-\epsilon)}, \quad Re = \frac{V_G \rho_G 4 \epsilon d}{\mu_G (f/k)(1-\epsilon)} \quad (1)$$

or, if we desire to calculate the surface area, by

$$\psi = h \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right) \frac{2g}{V_G^2} \frac{\epsilon}{S}, \quad Re = \frac{V_G \rho_G 4 \epsilon}{\mu_G S} \quad (2)$$

Fig. 2 shows the various published data for spheres replotted after this pattern by MOTT with the shape factor (f/k) proposed by HEYWOOD [8] equal to 6.

When irrigated columns are considered, the

specific surface S becomes an unknown variable which can be correlated empirically in terms of the liquor flow-rate and the gas velocity. The preferable method of doing this is to correlate, first of all, the pressure drop empirically in terms of the same two variables and to substitute into an equation fitting the $\psi - Re$ plot. The pressure drops are correlated in this work but the process has been taken no further, although the required information is presented, as the total surface area will only become of value when information on heat and mass transfer is obtained.

2. Hold-up.

An equation for the total hold-up is to be derived, which, though largely empirical in its formulation, will contain the postulation that the hold-up may be divided into two parts. One part is in a virtual state of rest and resides at places which have a natural retentive effect upon the liquid, such as points of contact between packing elements. The state of rest does not mean that there is no liquid flow through this part, but that the flow is so slow that its volume is governed by the other effects such as the surface tension of the liquid. The second hold-up quantity is the flowing part, the volume of which will depend upon factors such as the amount of liquor flowing, its cross-sectional area of flow, its perimeter of flow and the kinematic viscosity.

The hold-up in a virtual state of rest includes the static hold-up H_S , or that hold-up which will not drain from the packing when both gas and liquid flow are stopped. To H_S must be added a small quantity H_F due to flowing liquid passing in and out of the sites of static hold-up. H_F may have some dependence upon the amount of liquid flowing, but its quantity is so small that the analytical procedure cannot show any variation. When gas is flowing the pressure drop may increase the volume of sites containing liquid in a state of rest or may create new sites so that a further hold-up volume $K_1 h^n$ must be added to H_S and H_F , where K_1 and n are empirically determined constants applicable to one system. Thus the total hold-up in a state of rest becomes

$$H_S + H_F + K_1 h^n$$

To obtain a logical form for the flowing part of the hold-up, consider liquor flowing in films or trickles over a vertical surface. The cross-sectional area of flow per unit packing cross-section is a , the perimeter of flow per unit packing cross-section is b and L is the liquor volume per unit time per unit packing cross-section. Then per unit height

$$a \propto \left(\frac{\mu_L b}{L \rho_L} \right)^m b \frac{L^2}{a^2} \quad (3)$$

where the bracketed part of the proportionality is a suitably chosen Reynold's number necessary in the friction factor. Now for a particular packed system it would be expected that the perimeter of flow would be solely dependent upon the area of flow, and it is assumed that the empirical relation

$$b \propto a^p \quad (4)$$

holds, where p would vary from zero, for the case where liquor was flowing over the whole packing, upwards.

Rearranging [3] and substituting [4]

$$a \propto \left(\frac{\mu_L}{\rho_L} \right)^{\frac{m}{3-p(1+m)}} L^{\frac{2-m}{3-p(1+m)}} \quad (5)$$

If the effect of both kinematic viscosity and of liquor flow rate the hold-up is known, values of m and p can be calculated to conform with this equation. This investigation does not study variation of kinematic viscosity, but reference may be made to the work of OTAKE and OKADA [10] who recently correlated all published data for wetting systems, to indicate how equation (5) may be applied, though not to give any quantitative information for the non-wetting system. For higher liquid flows but with no gas flow, where the effect of H_F would be small, they found.

$$H_D \propto \left(\frac{dL \rho_L}{\mu_L} \right)^{0.676} \left(\frac{d^3 g \rho_L^2}{\mu_L^2} \right)^{-0.44} \quad (6)$$

where H_D is the 'dynamic' hold-up or that which will drain from the packing. To make equations (5) and (6) consistent $m = 0.467$ and $p = 0.500$, which implies that, although

the packing may appear completely wetted at high flow-rates, the perimeter over which the liquid is effectively flowing is still increasing since p is far from zero.

Equation (5) does not allow for pressure drop in the gas phase. If this is included

$$a \propto \left(\frac{\mu_L}{\rho_L} \right)^{\frac{m}{3-p(1+m)}} \frac{L^{\frac{2-m}{3-p(1+m)}}}{(1-h)^{\frac{1}{3-p(1+m)}}}$$

There is a second and more important effect of gas flow, in that it retards the liquid by frictional effects or it disperses it into thinner, or more and smaller, trickles. This is accounted for empirically in the last term $K_3 V_G^2$, in the complete hold-up equation

$$H = H_S + H_F + K_1 h^n + \left(\frac{\mu_L}{\rho_L} \right)^{\frac{m}{3-p(1+m)}} \frac{L^{\frac{2-m}{3-p(1+m)}}}{(1-h)^{\frac{1}{3-p(1+m)}}} [K_2 + K_3 V_G^2] \quad (7)$$

The first three terms in the right hand side represent liquid in a virtual state of rest, and the remaining term represents liquid in a flowing condition.

APPARATUS

The apparatus is illustrated in Fig. 1. The shaft, 24" tall and 7.5" x 8.5" in cross-section, was constructed from tinplate. Coke was supported at the base of the shaft by a grid of parallel $\frac{3}{8}$ " wires with $\frac{3}{8}$ " gaps between wires, and the top of the coke was enclosed by $\frac{1}{2}$ " wire netting to prevent the tendency of the coke to lift under the higher pressure-drops. Water was supplied from a head tank through a valve, which could be turned on or off rapidly, to a distributor containing either 33 No. 1 hypodermic needles or 33 3" lengths of 1 mm bore capillary tubing. Water was discharged about 3" above the coke surface.

The base of the shaft was enclosed by a wind box. Air, previously metered by a sharp-edged orifice, was introduced into the base of the wind box and was distributed over the cross-section by a plate containing 64 $\frac{1}{4}$ " D holes. Water draining from the coke bed was collected above

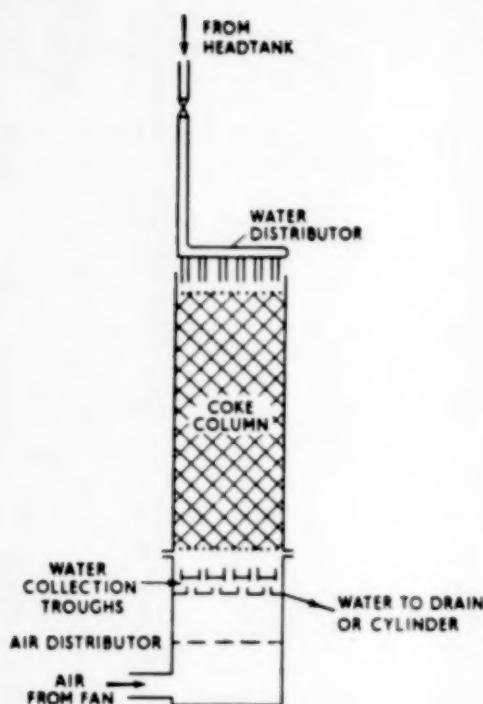


Fig. 1 Diagram of apparatus.

the distributor plate by two sets of parallel troughs, indicated in Fig. 1, which sloped towards a common water off-take.

Water leaving the apparatus passed through a water seal, and thence to a drain or to a measuring cylinder. The gas pressure was measured just below the packed section by a sloping or a vertical manometer, according to whether the pressure was less or greater than 1" W.G.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

1. Preparation of the coke.

A batch of Nantgarw metallurgical coke was crushed and graded to the size ranges $\frac{1}{4}$ " to $\frac{1}{2}$ " mesh, $\frac{1}{2}$ " to $\frac{3}{4}$ " mesh, and $\frac{3}{4}$ " to 1" mesh. Suitable volumes of each size range were dried in a steam oven then soaked in carbon tetrachloride and dried again. Finally the coke was soaked in a 5 volume % mixture of Midland Silicone's M.S. 200 silicone fluid and carbon tetrachloride, and the latter was evaporated. Water had a contact angle of about 90° with the resultant coke.

2. Dumping and voidage of the coke column.

Approximately an 18" depth of a weighed quantity of coke was dumped in four lots into the shaft of the apparatus, with vigorous banging between each lot to ensure a stable coke packing which would be maintained for a long period of time. The top of the coke was held down by the wire netting previously mentioned.

The apparent density of each coke size range was measured by weighing and by water displacement, and thus the fractional voidage of the coke bed could be calculated after an accurate measurement of the coke depth had been made.

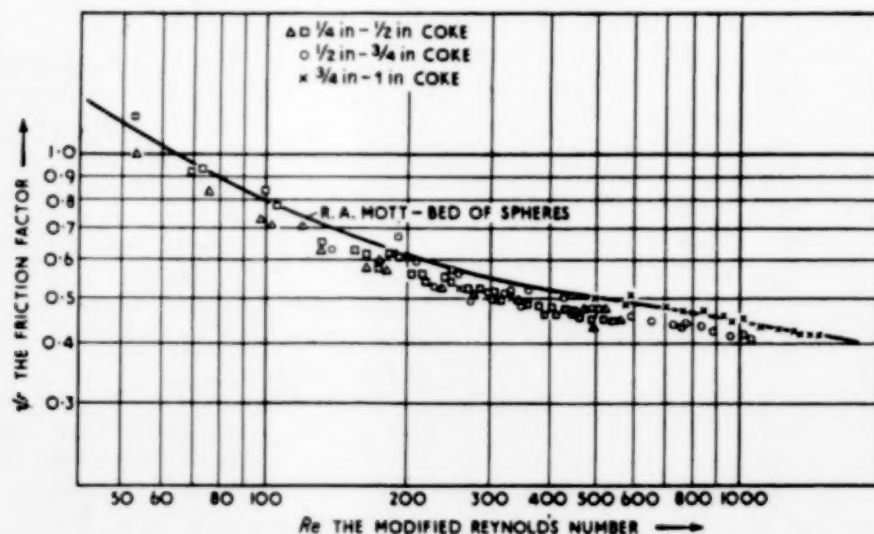


Fig. 2 Modified friction factor versus modified Reynold's number, for dry coke beds.

3. Measurement of the static hold-up.

A dilute sodium chloride solution of known strength was prepared and 2 litres at a time were emptied on to the top of the coke in such a manner that flooding conditions were obtained. The solution collected from the base of the column was analysed for sodium chloride, and, when it showed correspondence with the inlet solution, the column was left to drain for about half an hour. The procedure was then repeated with distilled water until no sodium chloride could be detected in the draining water. Analysis of the wash water and its volume gave the necessary data for calculation of the static hold-up.

The process was repeated for several heights of packing so that end effects at the top and bottom of the column could be eliminated.

4. Measurements of the dynamic hold-up and pressure drop.

Hold-ups for one coke size range were all made with the same dumping of coke. Water at the desired rate was fed on to the top of the packing and the air was turned on. It was assumed that a steady state had been reached when the pressure at the bottom of the column and the air orifice differential showed no variation with respect to time. Then the water rate was checked, by timing the filling of a 2 litre cylinder with the effluent, and recordings were made of the air flow rate and the column back pressure. The hold-up was measured by turning off the water supply, and later the air flow, and catching all the water that drained. Previous measurements had been made of the hold-up of the system for various water flows with no coke present. These relatively small values were subtracted from the drainage figures to give the dynamic hold-up of the system.

Results were checked by staggering the measurements with respect to air volume. No measurements were made with a pressure drop of greater than 6" W.G., which was near the flooding point, to prevent any danger of the coke shifting and its packing characteristics altering.

Before the coke was wetted a series of measurements of the back pressure of dry coke were made. After wetting, the back pressure was measured with no water flow.

RESULTS

All the experimental results of true gas velocity, pressure drop and hold-up are given with respect to liquor rate and coke size in Tables 1, 2 and 3.

1. Pressure drop.

(a) *Pressure drop through dry coke.* All the results are plotted as a $\psi - Re$ plot in Fig. 2 using a shape factor $(f/k) = 10$ as suggested by HEYWOOD [3]. The trend of the curve is the same as that for spheres but is slightly displaced.

Table 1. Experimental Results for $\frac{1}{4}$ "- $\frac{1}{2}$ " Coke.

$L = 0.80 \text{ ft.}^3/\text{ft.}^2\text{hr}$			$L = 1.00 \text{ ft.}^3/\text{ft.}^2\text{hr}$			$L = 2.39 \text{ ft.}^3/\text{ft.}^2\text{hr}$			$L = 3.99 \text{ ft.}^3/\text{ft.}^2\text{hr}$			$L = 7.98 \text{ ft.}^3/\text{ft.}^2\text{hr}$			$L = 11.96 \text{ ft.}^3/\text{ft.}^2\text{hr}$		
V_G	h	H_D	V_G	h	H_D	V_G	h	H_D	V_G	h	H_D	V_G	h	H_D	V_G	h	H_D
1.07	-0.09	-0.026	1.50	-0.19	-0.037	2.32	-0.40	-0.047	1.57	-0.42	-0.079	1.77	-0.25	-0.140	2.06	-0.33	-0.170
1.64	-0.24	-0.025	2.42	-0.40	-0.038	3.66	-0.85	-0.051	2.60	-0.49	-0.078	2.38	-0.43	-0.142	2.72	-0.54	-0.175
2.18	-0.34	-0.025	3.12	-0.65	-0.039	4.47	-1.27	-0.062	4.05	-0.93	-0.091	3.78	-0.97	-0.152	3.40	-0.79	-0.180
2.60	-0.49	-0.025	3.71	-0.87	-0.049	5.07	-1.54	-0.079	5.10	-1.57	-0.106	4.47	-1.41	-0.176	4.28	-1.19	-0.191
3.82	-0.92	-0.033	4.40	-1.19	-0.056	5.64	-1.95	-0.090	5.60	-1.95	-0.118	4.68	-1.45	-0.181	4.74	-1.46	-0.207
3.94	-1.00	-0.033	5.00	-1.49	-0.064	5.70	-1.84	-0.082	5.90	-2.05	-0.128	5.12	-1.73	-0.205	5.32	-1.81	-0.231
4.72	-1.38	-0.033	5.60	-1.87	-0.081	6.35	-2.43	-0.139	6.29	-2.22	-0.155	5.77	-2.10	-0.224	5.90	-2.22	-0.276
5.04	-1.60	-0.036	6.48	-2.49	-0.116	6.49	-2.43	-0.125	6.67	-2.59	-0.172	6.40	-2.70	-0.263	5.95	-2.32	-0.274
5.40	-1.75	-0.059	6.95	-2.78	-0.150	6.63	-2.49	-0.156	7.42	-3.05	-0.209	6.53	-2.97	-0.301	6.35	-2.51	-0.315
5.56	-1.93	-0.069	7.46	-3.24	-0.185	6.85	-2.75	-0.152	7.42	-3.08	-0.214						
5.85	-2.00	-0.080				7.16	-3.03	-0.175									
6.47	-2.50	-0.103				7.16	-3.03	-0.175									
6.92	-2.92	-0.132															

Table 2. Experimental Results for $\frac{1}{2}$ "- $\frac{3}{4}$ " Coke.

$L = 0.80 \text{ ft.}^3/\text{ft.}^2\text{hr}$			$L = 1.60 \text{ ft.}^3/\text{ft.}^2\text{hr}$			$L = 3.99 \text{ ft.}^3/\text{ft.}^2\text{hr}$			$L = 7.98 \text{ ft.}^3/\text{ft.}^2\text{hr}$			$L = 11.96 \text{ ft.}^3/\text{ft.}^2\text{hr}$		
V_G	h	H_D	V_G	h	H_D	V_G	h	H_D	V_G	h	H_D	V_G	h	H_D
2.41	.022	.0053	2.84	.024	.0079	2.51	.024	.0118	2.21	.018	.0176	3.19	.038	.0236
3.40	0.40	.0053	4.08	.056	.0079	3.55	.046	.0123	3.82	.048	.0185	4.64	.076	.0244
4.00	.054	.0056	5.30	.094	.0081	3.99	.056	.0125	3.83	.052	.0185	5.50	.126	.0257
5.67	.100	.0061	5.90	.110	.0085	5.36	.102	.0137	4.50	0.73	.0195	6.10	.139	.0275
6.28	.126	.0066	6.60	.142	.0088	6.56	.128	.0146	4.91	.079	.0202	6.66	.177	.0308
7.20	.168	.0079	6.80	.145	.0098	6.95	.176	.0174	5.48	.102	.0211	6.90	.203	.0357
8.02	.214	.0102	7.73	.214	.0138	7.48	.212	.0204	6.54	.146	.0243	7.31	.246	.0469
8.78	.256	.0127	8.17	.238	.0161	8.08	.262	.0270	6.75	.211	.0273	7.23	.254	.0451
9.03	.297	.0227	8.46	.262	.0183	8.40	.275	.0290	7.04	.174	.0267	7.53	.262	.0469
			8.86	.281	.0213	8.48	.286	.0344	7.20	.227	.0298	7.59	.259	.0480
			9.14	.281	.0242	8.75	.315	0.367	7.36	.216	.0326	7.77	.281	.0531
			9.25	.313	.0280				7.50	.251	.0343	7.96	.289	.0579
									7.77	.262	.0389	8.12	.317	.0618
									8.22	.289	.0476			

(b) *Pressure drop through wetted coke with no water flow.* All the results are plotted in Fig. 3 versus the true gas velocity. They are compared in the same figure with the results for dry coke. There is a considerable increase in back pressure on wetting the coke, indicating an increase in the specific surface S .

(c) *Pressure drop with water flow.* The results were divided into two velocity ranges and empirically correlated, as shown in Figs. 4 and 5, by the equations

$$\text{Lower velocity range } h \left(\frac{\rho_L}{\rho_W} \right) = k_1 V_G^{1.83}$$

$$\text{Upper velocity range } h \left(\frac{\rho_L}{\rho_W} \right) = k_2 L^{0.075} V_G^{2.05}$$

where the V_G is the air velocity in ft./sec at 15°C.

The constants are given in Table 4. It will be noted that, for the range of liquor flows investigated, the $\frac{1}{2}$ " - $\frac{3}{4}$ " coke had no upper velocity range.

k_1 can be empirically correlated by the equation

$$k_1 = \frac{1.06 \times 10^{-4}}{d^{1.5}}$$

k_2 with less justification can be correlated by

Hold-up and pressure drop for water irrigating "non-wettable" coke

Table 3. Experimental Results for $\frac{3}{4}$ "-1" Coke.

$L = 0.80 \text{ ft.}^3/\text{ft.}^2\text{hr}$			$L = 1.60 \text{ ft.}^3/\text{ft.}^2\text{hr}$			$L = 2.39 \text{ ft.}^3/\text{ft.}^2\text{hr}$			$L = 7.98 \text{ ft.}^3/\text{ft.}^2\text{hr}$			$L = 11.96 \text{ ft.}^3/\text{ft.}^2\text{hr}$		
V_G	h	H_D	V_G	h	H_D	V_G	h	H_D	V_G	h	H_D	V_G	h	H_D
2.07	.010	.0032	1.99	.010	.0045	2.06	.010	.0048	2.46	.014	.0109	8.48	.259	.0442
2.51	.014	.0032	3.13	.022	.0046	2.52	.016	.0053	3.55	.026	.0111	8.67	.284	.0516
2.92	.025	.0032	3.82	.031	.0048	3.14	.023	.0054	3.81	.030	.0111	8.75	.284	.0546
3.51	.026	.0032	4.26	.039	.0051	3.97	.036	.0055	4.85	.053	.0114	9.03	.332	.0610
4.36	.041	.0032	5.70	.068	.0054	4.76	.051	.0062	5.30	.063	.0118			
4.72	.048	.0035	6.80	.107	.0072	5.47	.068	.0065	5.76	.082	.0149			
5.60	.069	.0035	7.26	.131	.0088	6.29	.092	.0069	6.36	.103	.0172			
6.28	.092	.0043	7.86	.172	.0111	7.00	.126	.0085	6.85	.120	.0172			
6.85	.099	.0046	8.03	.167	.0119	7.66	.161	.0118	7.95	.187	.0235			
7.60	.145	.0083	8.72	.213	.0169	8.28	.193	.0155	8.35	.221	.0317			
8.08	.165	.0096	9.48	.259	.0228	8.85	.221	.0198	8.91	.261	.0382			
8.66	.184	.0123	9.75	.283	.0264	9.62	.279	.0270	9.02	.267	.0394			
9.31	.234	.0173							9.45	.303	.0567			
9.57	.263	.0220							9.63	.330	.0630			
									9.68	.348	.0663			

$$k_2 = \frac{4.85 \times 10^{-5}}{d}$$

2. Hold-up.

(a) Static hold-up. Table 5 shows the results for the three coke ranges. Empirically it may be written

$$H_s = \frac{2 \times 10^3}{d^{0.8}} \quad (8)$$

but it is doubtful if this expression can be extrapolated very far.

Table 4

Coke size range	k_1	k_2
$\frac{1}{4}$ "- $\frac{1}{2}$ "	0.00832	—
$\frac{1}{2}$ "- $\frac{3}{4}$ "	0.00430	0.000927
$\frac{3}{4}$ "-1"	0.00274	0.000666

Table 5.

Coke size Range	ϵ_D	Π_S	Π_F	n	K_1	K_2	K_3
$\frac{1}{4}$ "- $\frac{1}{2}$ "	0.417	0.0321	0.00031	1.8	0.0036	2.422×10^{-3}	5.385×10^{-10}
$\frac{1}{2}$ "- $\frac{3}{4}$ "	0.456	0.0213	0.00271	1.0	0.00845	2.884×10^{-3}	7.240×10^{-10}
$\frac{3}{4}$ "-1"	0.462	0.0163	0.00176	2.0	0.1977	1.715×10^{-3}	2.347×10^{-10}

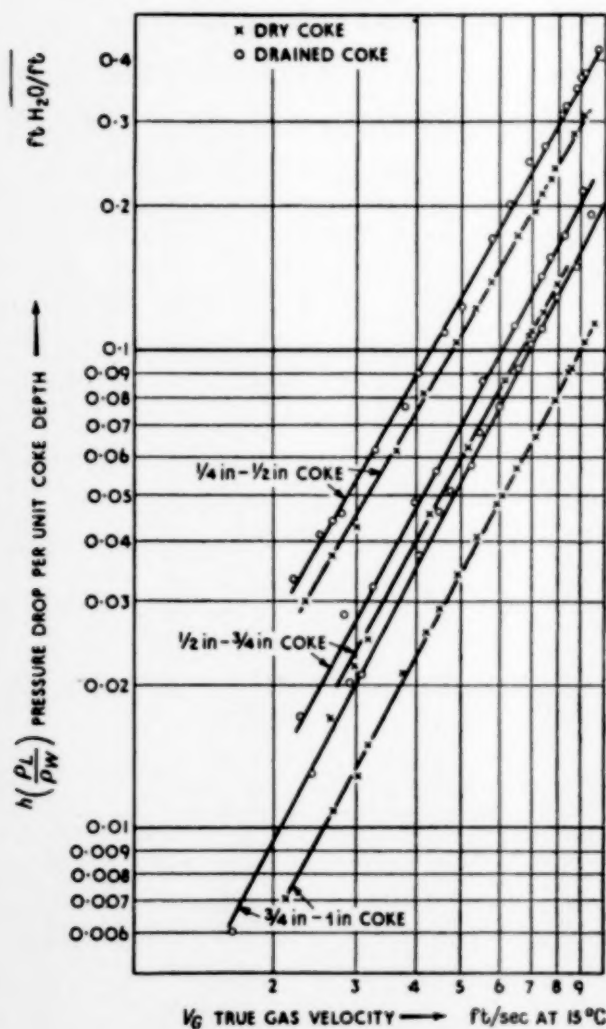


FIG. 8 Comparison between pressure drop over dry and over drained coke.

(b) *Dynamic hold-up with no air flow.* No direct measurements of this quantity were made and data had to be obtained by extrapolation. This was not difficult as the hold-up

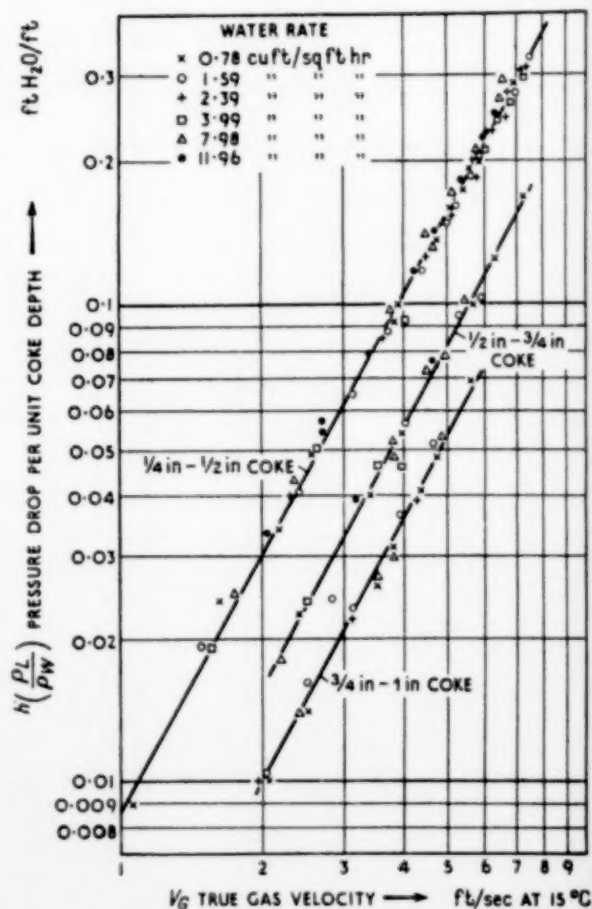


FIG. 4 Pressure drop for lower velocity range.

curves with respect to gas flow are very flat for small gas flows, but the data may be slightly less accurate than the measured hold-up results.

Equation (7) indicates that the dynamic hold-up $(H - H_S) = H_D$ should plot as a straight line versus a power of the liquid flow rate. Fig. 6 shows that an equation

$$H_D = H_F + K_2 L^{0.8}$$

gives an excellent fit. Values of H_F and K_2 have been calculated from these lines and are given in Table 5. A reversal in their values passing from $\frac{1}{2}$ "- $\frac{1}{4}$ " through $\frac{1}{2}$ "- $\frac{3}{4}$ " to $\frac{3}{4}$ "-1" coke will be noted. It will be the subject of discussion later.

(c) *Dynamic hold-up at constant air velocity.* Referring to equation (7) the exponent of L is set equal to 0.8 and that for $(1-h)$ arbitrarily equal to $\frac{1}{3}$. The value of the latter exponent is not critical, and $\frac{1}{3}$ is of the correct order of magnitude

to fit the theory. The exponent n and K_1 in $K_1 h^n$ were obtained by plotting the rearranged form of equation (7).

$$\frac{(H_D - H_F)(1-h)^{\frac{1}{3}}}{L^{0.8}} = K_4 + \frac{K_1 h^n (1-h)^{\frac{1}{3}}}{L^{0.8}}$$

as shown in Fig. 7 for various constant gas velocities where K_4 is a constant for a constant gas velocity. Choosing n by trial and error gave parallel lines which are straight in accordance with the reasoning of this paper. Values of n and K_1 are given in Table 5.

(d) *The effect of gas velocity on the dynamic hold-up.* Equation (7) was written

$$\left[\frac{(H - H_S - H_F - K_1 h^n)(1-h)^{\frac{1}{3}}}{L^{0.8}} - K_2 \right] = K_3 V_G^r$$

The left hand side of this equation was plotted versus V_G , and K_3 and r were determined with surprising result that, although K_3 varied with coke size, r was constant at 7.4. This conclusion is illustrated in Fig. 8, which also shows the accuracy of the correlation for, although a residue function of the hold-up has been plotted, an excellent curve is obtained. A few experimental points lying well below the general trend are due to results obtained with low water flows where the error is naturally greatest.

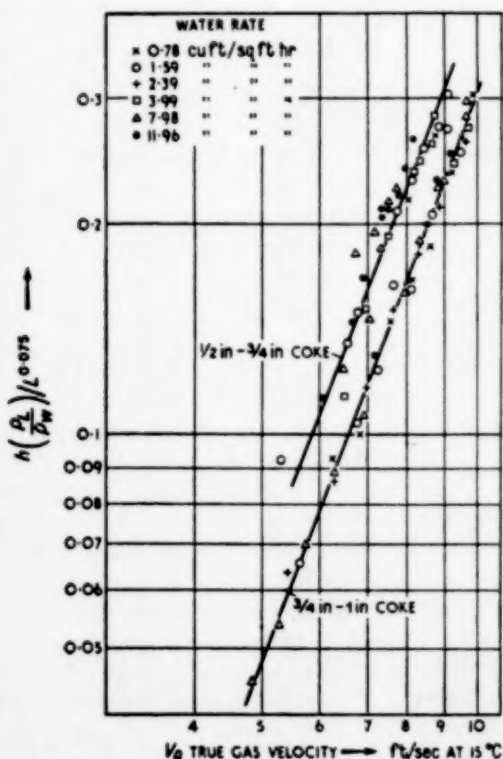


FIG. 5 Pressure drop for upper velocity range.

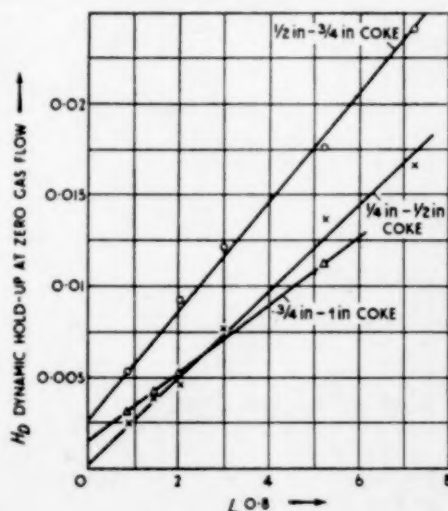


FIG. 6 Dynamic hold-up at zero gas flow in relation to water rate.

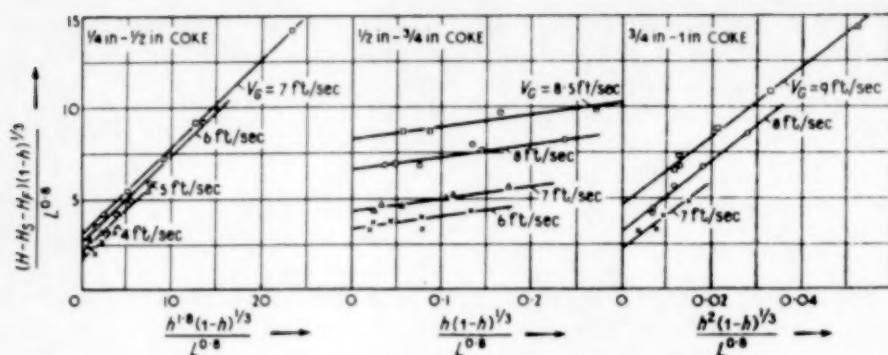


FIG. 7 The dynamic hold-up in relation to the pressure drop.

The final hold-up correlation for water flowing over non-wettable coke now reduces to

$$H = H_S + H_F + K_1 h^n + \frac{L^{0.8}}{(1-h)^{1/3}} \left[K_2 + K_3 V_G^{7.4} \right] \quad (9)$$

The first three terms on the right hand side are, according to the present theory, hold-up contributions present in a virtual state of rest condition in the coke column. The final term is hold-up present in a state of flow on the coke surface.

H_S can be expressed in terms of the coke size by the empirical expression

$$H_S = \frac{2 \times 10^n}{d^{0.8}}$$

The variation of all the variables in equation (9) with respect to the coke size are given in Table 5.

DISCUSSION

1. Pressure drop and specific surface.

The $\psi - Re$ plot for dry coke allows the calculation of the specific surface of the irrigated coke system if Heywood's shape factor value (f/k) = 10 is assumed correct, or if we use a slightly different (f/k) value to make the coke results cover-plot the results for spheres. A better alternative would be to compare the specific surface of irrigated coke with that for dry coke, by using the ratio of these two values, when no assumption as to the shape factor need be made. All the required data for the estimation are in this paper. As a guide, the ratio of the specific surface of irrigated coke to that for dry coke appears to be in the range from 1.0 to 1.2 for $\frac{1}{4}$ "- $\frac{1}{2}$ " coke, from 1.1 to 1.6 for $\frac{1}{2}$ "- $\frac{3}{4}$ " coke, and from 1.2 to 2.0 for $\frac{3}{4}$ "-1" coke.

The pressure drop is correlated empirically in terms of liquor rate, true gas velocity and coke size. The use of the true gas velocity is important as it indicates a lower gas velocity range in which the pressure drop is independent of the liquor rate, and that even in the upper velocity range the effect of liquor flow, though definite, is only

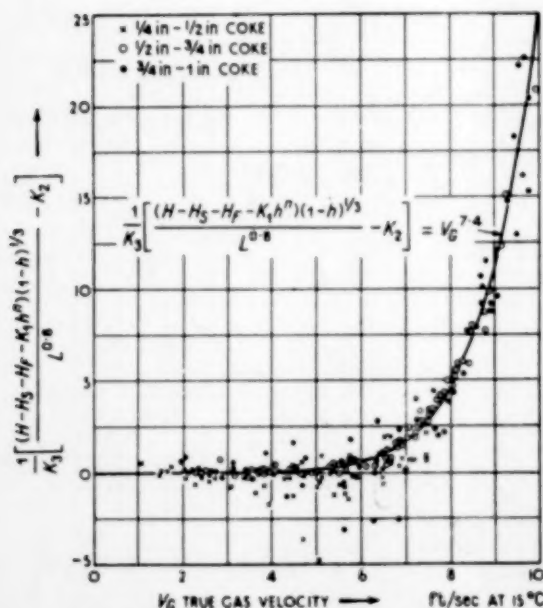


FIG. 8 Correlation of hold-up residue.

slight. For the $\frac{1}{4}$ "- $\frac{1}{2}$ " coke there is no upper velocity range, but there is no reason why it should not appear at higher liquid rates, for it will be noticed that as the liquor flow increases

so the lower velocity range is encroached and tends to disappear.

2. Hold-up.

The results show strong evidence for the hypothesis that the hold-up of a packed system can be split into two portions, one of which is virtually in a state of rest and the other is flowing over the packing surface.

There remains one critical point to be emphasized, and that is the alteration in trend of H_F , n , K_1 , K_2 and K_3 as the coke size increases from $\frac{1}{4}$ "- $\frac{1}{2}$ " to $\frac{3}{4}$ "-1". Nothing definite can be said until more work can be done on larger coke sizes, but it is believed that the answer lies in the fact that the water tends to stand out non-wettable coke, and that, for the smallest size coke, the depth of the trickle running over the coke surface was of the same order as the size of the individual interstitial spaces. Thus it might be expected, in retrospect, that the $\frac{1}{4}$ "- $\frac{1}{2}$ " coke size would show some anomalies, but it seems unwise to say more until further evidence can be obtained.

Lastly, to give a clear picture of the actual value of the various contributions to the hold-up as stated in equation (9), Fig. 9 is presented which gives the experimental results for the lowest experimental liquid flow and for one ten times greater. The figure requires little explanation. The equation represents the results satisfactorily except for a minor discrepancy for the lowest liquid rates. It is noticed that the experimental points tend to follow a horizontal line for too long, and then to rise suddenly to fall on the theoretical curve at the higher values of the true gas velocity. This discrepancy is attributed to inadequacy of liquor distribution which was rectified when the gas velocity increased the hold-up. It was not encountered at any of the higher liquid flow rates.

Acknowledgement—The author is indebted to the Imperial Smelting Corporation Limited for permission to print this work. He also wishes to thank Mr. B. B. BAKER and Mr. A. E. TIPPING for their aid in carrying out the experimental part, and Mr. P. A. T. KEEPING for advice in general.

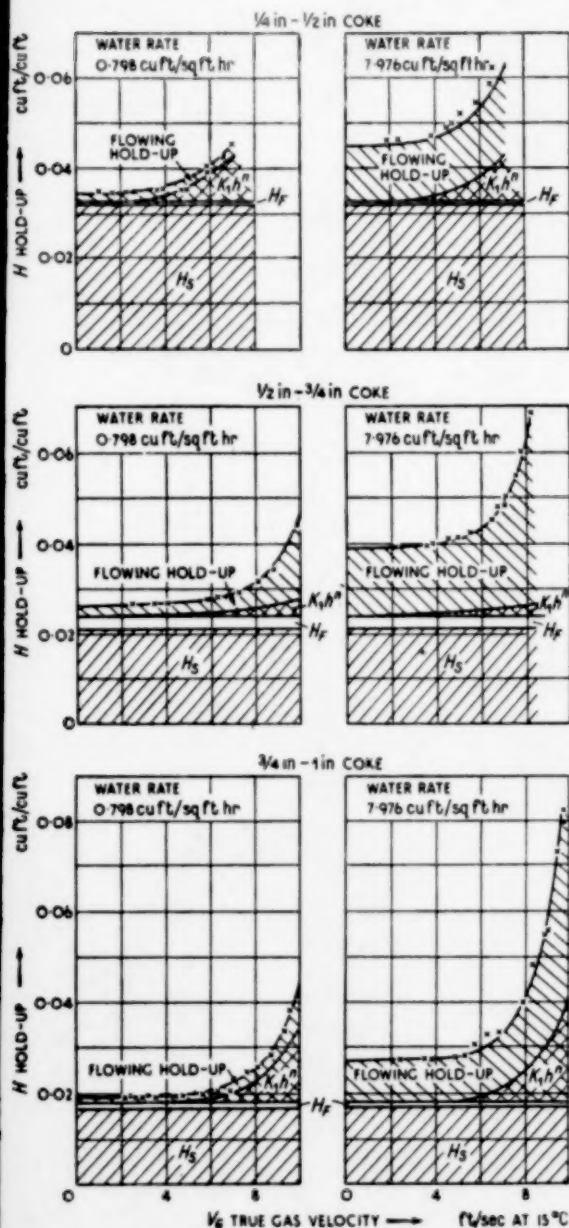


FIG. 9 Comparison of the various contributions to the hold-up.

NOTATION

- a = cross-sectional area of flowing part of the hold-up ($\text{ft.}^2/\text{ft.}^2$ cross-section of packed column).
 b = perimeter of flow of flowing part of the hold-up ($\text{ft.}/\text{ft.}^2$ cross-section of packed column).
 d = characteristic dimensions of packing (ft.).
 g = gravitational constant.
 H = total liquid hold-up ($\text{ft.}^3/\text{ft.}^3$ of packed column).
 H_D = dynamic hold-up which will drain from the column ($\text{ft.}^3/\text{ft.}^3$ of packed column).
 H_F = a contribution to hold-up at rest in the column due to liquid flow ($\text{ft.}^3/\text{ft.}^3$ of packed column).
 H_S = static hold-up which will not drain from the column ($\text{ft.}^3/\text{ft.}^3$ of packed column).
 h = pressure drop in gas stream (ft. of irrigating liquor/ft. of column height).
 K_1, K_2, K_3, K_4 = constants in hold-up equations.
- k_1, k_2 = constants in pressure drop equations.
 L = liquor rate ($\text{ft.}^3/\text{hr ft.}^2$ cross-section of packed column).
 m, n, p, r = exponents.
 S = specific surface (total surface exposed to gas stream $\text{ft.}^2/\text{ft.}^3$ of packed column).
 V_G = true gas velocity for air at 15°C . based on free fractional cross-section of column (ft./sec).
 ϵ = fractional voidage of column including effect of hold-up ($\text{ft.}^3/\text{ft.}^3$ of packed column). Subscript D for dry packing.
 μ = viscosity. Subscripts G and L refer to gas and liquid respectively.
 ρ = density. Subscripts G, L and W refer to gas, liquid and water respectively.
 ϕ = friction factor for a packed bed.
 (f/k) = shape factor in equation (2).
 Re = Reynold's number.

REFERENCES

- [1] ELGIN J. C. and WEISS F. B. ; *Industr. Engng. Chem.* 1909 **31** 435.
- [2] GRIMLEY S. S. ; *Trans. Inst. Chem. Engng.* 1945 **41** 233.
- [3] HEYWOOD H. ; *Proc. Inst. Mech. Engng.* 1933 **125** 383.
- [4] ISHINO T. and OTAKE T. ; *Tech. Rep. of Osaka Univ.* 1952 **2** 123.
- [5] JESSER B. W. and ELGIN J. C. ; *Trans. Amer. Inst. Chem. Engng.* 1943 **34** 277.
- [6] LERNER B. J. and GROVE C. S. ; *Industr. Engng. Chem.* 1951 **43** 216.
- [7] MACH E. ; *V.D.I. Forschungsheft* 1935 p. 375.
- [8] MAYO F., HUNTER T. O. and NASH A. W. ; *J. Soc. Chem. Ind. Trans.* 1935 **54** 375.
- [9] MOTT R. A. ; *Inst. of Physics. Some Aspects of Fluid Flow*, Conference at Leamington Spa, 1950 ; pub. Arnold.
- [10] OTAKE T. and OKADA K. ; *Chem. Engng. (Japan)* 1953 **17** 176.
- [11] REED III, T. M. and FENSKE M. R. ; *Industr. Engng. Chem.* 1950 **42** 654.
- [12] SHULMAN H. L. and DEGOUFFE Jr., J. J. ; *Industr. Engng. Chem.* 1952 **44** 1915.
- [13] UCHIDA S. and FUJITA S. ; *Soc. Chem. Ind. (Japan)* 1936 **39** 432, 1937 **40** 238.
- [14] VAN KREVELEN D. W., HOFTIJZER P. J. and VAN HOOREN C. J. ; *Rec. trav. chim.* 1947 **66** 513.
- [15] WEISMAN J. and BONILLA C. F. ; *Ind. Engng. Chem.* 1950 **42** 1099.

Optimum temperature gradients in tubular reactors—II*

Numerical study

OLEGH BILOUS† and NEAL R. AMUNDSON

University of Minnesota, Minneapolis 14, Minnesota

(Received 28 May 1955)

Abstract—In this paper extensive numerical calculations for the schematic reaction system $A \rightarrow B \rightarrow C$ are described in which the successive reactions may be of either first or second orders or both. From these computations the optimum temperature profiles and maximum yield of B for a given process time may be determined if complete data on the kinetics of the reaction are available. This work is a continuation of a previous paper.

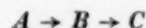
Résumé—Une étude numérique est présentée ci-dessous pour le système des réactions $A \rightarrow B \rightarrow C$ où les deux réactions consécutives peuvent être indifféremment soit du premier, soit du second ordre. Ces calculs permettent de déterminer les profils de température optimum et la production maximum du corps B dans un réacteur tubulaire si l'on dispose de la description cinétique complète du système des deux réactions consécutives étudiées. Ce travail est la suite d'une publication antérieure.

8. NUMERICAL STUDY OF TWO CONSECUTIVE REACTIONS‡

Thus far the problem of determining the optimum temperature profile for a given reaction has been reduced to the solution of a system of simultaneous differential equations. This system is non-linear because of the non-linear dependence of the reaction rates on the temperature, and in many cases on concentrations. It would be impractical to search for formal solutions of such a system. Therefore the numerical solutions of the problem for several basic kinetic schemes will be presented below. These numerical solutions have been obtained by a simulation of the problem on an analogue computer (Reeves Electronic Analogue Computer, REAC) which is especially suitable for treatment of systems of non-linear differential equations. The results obtained on the computer are generally reproducible within 1%. They usually agree within 1% with results of exact solutions. The accuracy obtained depends upon the type of recording equipment used and on the accuracy of its calibration. The circuit

diagrams needed for the programming of the computer will not be included, but they can be supplied on request.

To begin, a study of the shape of the temperature profile was made for the case of two consecutive first order reactions



with the use of equation (18)

$$\frac{d^2T}{dt^2} + \frac{a - B_T'}{B} \left(\frac{dT}{dt} \right)^2 + (a - b) \frac{dT}{dt} = 0 \quad (18)$$

Throughout this study the rate constants $a(T)$ and $b(T)$ have been assumed under the Arrhenius form

$$a(T) = k_{10} e^{\frac{E_1}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

$$b(T) = k_{20} e^{\frac{E_2}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

where E_1 and E_2 are the activation energies of the two reactions and k_{10} and k_{20} are the initial values of the rate constants for the feed stream temperatures T_0 . The notation

* Part I—Chem. Eng. Sci., 1956 5 81-92.

† Present address: Laboratoire Central des Poudres, Paris, France.

‡ Notation as in Part I.

$$n = k_{20}/k_{10}$$

$$r = E_1/E_2$$

will be used.

The temperature profile for a pair of consecutive reactions is always one of decreasing temperature as can be determined by an examination of

$$\frac{dT}{dt} = B(T) \frac{nx^m}{y}$$

at least if the rate constants are of the usual exponential form. The influence of the ratio of activation energies, r , on the temperature profile has been investigated first, for the case

$$n = 0.50, x_0 = 0.95, y_0 = 0.05.$$

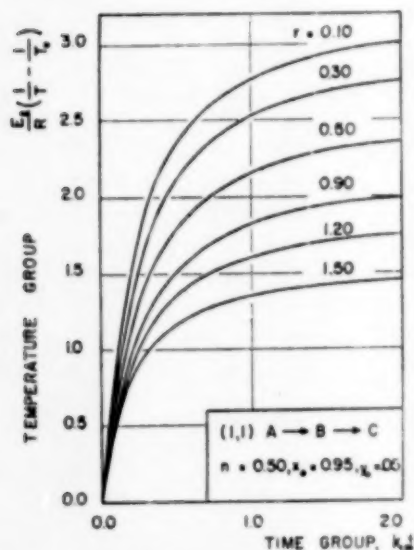


FIG. 1. Study of the optimum temperature profile. Effect of activation energy ratio.

A value $y_0 = 0$ was not taken because this leads to an infinite initial temperature gradient which is inconvenient on the computer. The results are presented in Fig. 1. It is seen that the temperature gradient in the first stage of the reaction becomes more severe when the ratio of activation energies, r , decreases.

The second study involves the influence of the initial conditions, as expressed by the ratio of the initial rate constants, n , on the temperature profile as shown in Fig. 2. As might have been

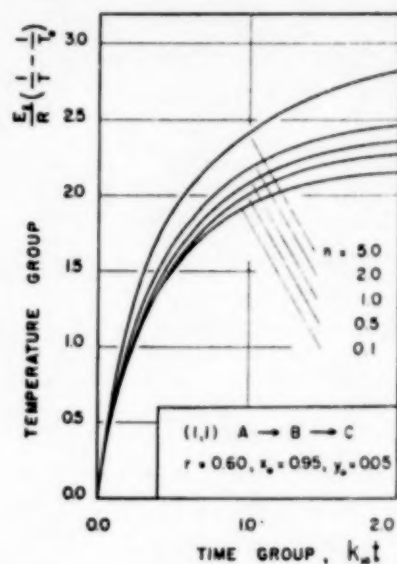


FIG. 2. Study of the optimum temperature profile. Effect of initial conditions.

expected, the average initial temperature drop is higher for large values of n , that is to say for the case where initially the second reaction is faster than the first. It is to be expected in this

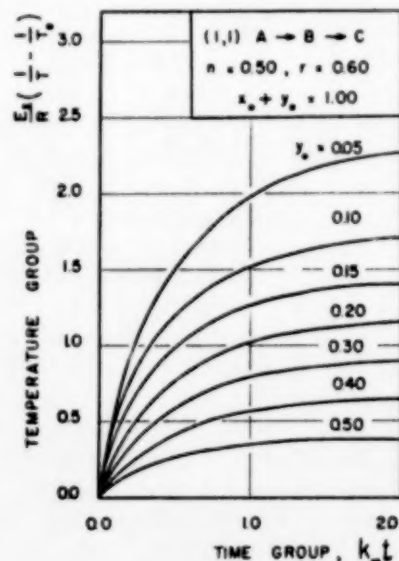


FIG. 3. Study of the optimum temperature profile. Effect of feed stream composition.

Optimum temperature gradients in tubular reactors - II

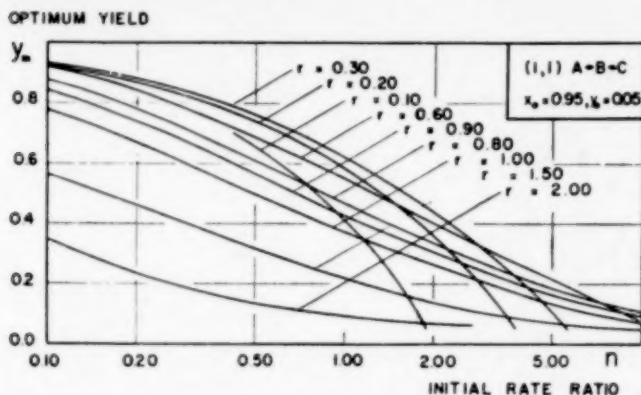


FIG. 4. Optimum product yield against initial rate ratio. Both reactions first order.

case that more severe quenching is required. Finally, the influence of the initial amount of product B was examined by varying the ratio of x_0/y_0 with $x_0 + y_0 = 1$. As shown in Fig. 3, the initial temperature drop was highest for low concentrations of product B.

Up to now no account has been taken of the process time θ for which the calculated profile is the optimum one. Recalling that the zero function $Z(t)$ has the form, equation (17),

$$Z(t) = x(t) - A(t)y(t)$$

the value of $Z(t)$ at time zero is

$$Z(0) = x_0 - \frac{n}{r}y_0$$

Clearly $Z(0)$ must be positive in all cases so that Fig. 3 must be used with some care.

The general study of the case of two consecutive reactions, including the relation of initial conditions to process time, was conducted along somewhat different lines. First the feed concentrations were chosen as $x_0 = 0.95$, $y_0 = 0.05$, with no component C present. Although the detailed description of the setting of the problem on the computer will not be given, it is worth mentioning that a satisfactory circuit was obtained by taking the temperature as the computer time.

The scheme adopted was $A \rightarrow B \rightarrow C$, and the problem was treated for the following cases

	Order			
First reaction	1	1	2	2
Second reaction	1	2	1	2

It was decided not to change the stoichiometric coefficients when both reactions are not of the

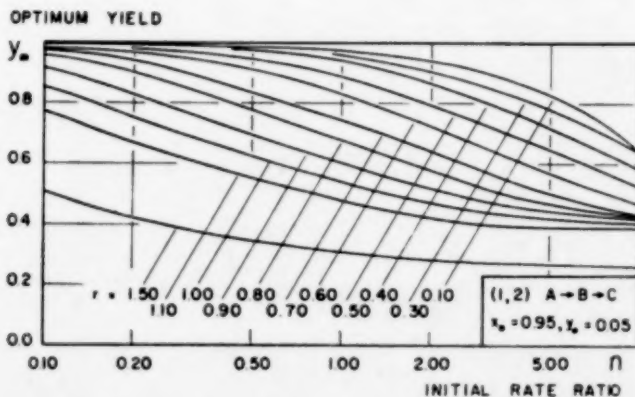


FIG. 5. Optimum product yield against initial rate ratio. First order reaction followed by a second order reaction.

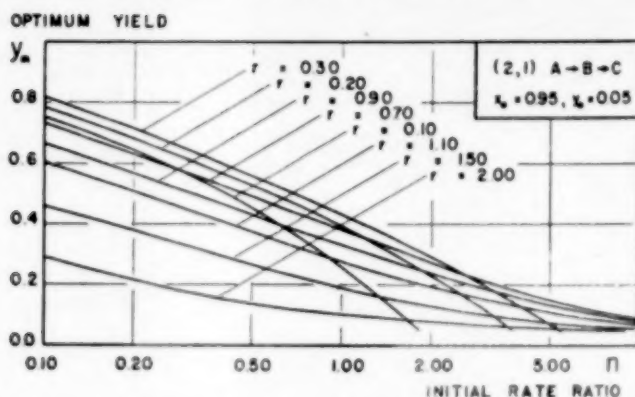


FIG. 6. Optimum product yield against initial rate ratio. Second order reaction followed by a first order reaction.

same order, because it was felt that no gain in generality would be obtained.

The procedure adopted was to simulate the problem for a given value of the ratio of the activation energies, r , and for different values of the ratio of the initial rate constants, n , and to stop the solution when the zero function had crossed the value zero, thus indicating the optimum process time which corresponded to the initial conditions chosen. The results obtained in the four different arrangements of reaction orders were analyzed to give

- (1) The dependence of maximum yield of the product of interest, B , on the initial rate ratio, n (Figs. 4, 5, 6 and 7);
- (2) The dependence of process time, θ , on the initial rate ratio, n (Figs. 8, 9, 10 and 11);

- (3) The maximum temperature drop under optimum conditions as a function of the initial rate ratio, n (Figs. 12, 13, 14 and 15).

These three studies were made for each of the four cases for different values of the ratio of activation energies, r . The results are presented in terms of dimensionless groups. Thus the temperature drop is represented by $\frac{E_2}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_0} \right)$, where T_0 and T_f are the initial and final temperatures at time 0 and θ , respectively. The reaction time is expressed by $k_{10}t$ and the initial conditions by $n = k_{20}/k_{10}$. For simplicity, the total number of reacting moles per unit volume is taken as one. This would necessitate a correction of the value of the second order constants in a case where this would not hold. The total

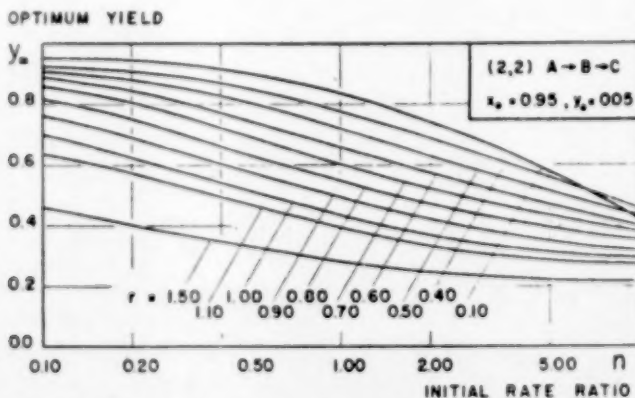


FIG. 7. Optimum product yield against initial rate ratio. Both reactions of second order.

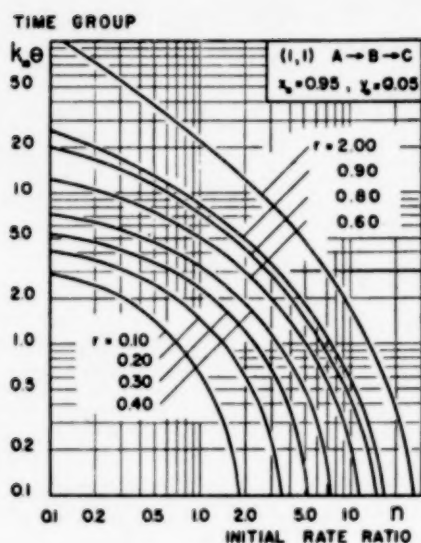


FIG. 8. Optimum process time against initial rate ratio. Both reactions first order.

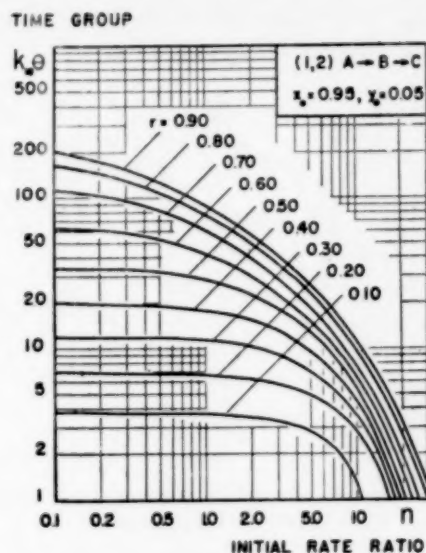


FIG. 9. Optimum process time against initial rate ratio. First order reaction followed by a second order reaction.

number of moles is assumed to remain constant. The effect of volume change may be included only in cases where it is compatible with the kinetic representation assumed in this study. Although the application of the charts to actual processes is thus limited by the restrictions

enumerated above, it seemed worthwhile to complement the theoretical methods of calculation by a thoroughly worked out case. It is felt that the general trends which may be gathered from this study may at least lead to an appreciation of the problem in a given practical case.

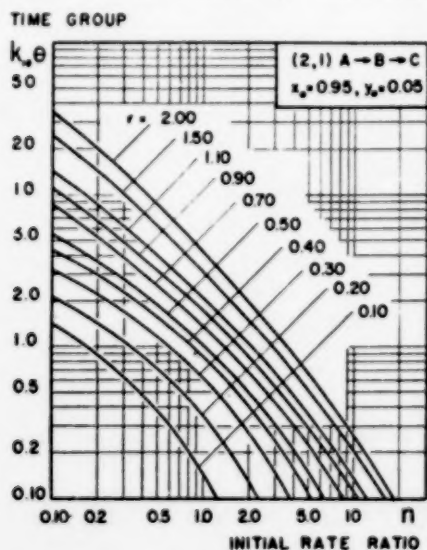


FIG. 10. Optimum process time against initial rate ratio. Second order reaction followed by a first order reaction.

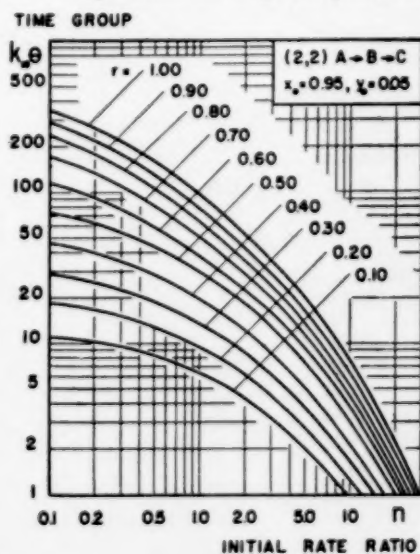


FIG. 11. Optimum process time against initial rate ratio. Both reactions of second order.

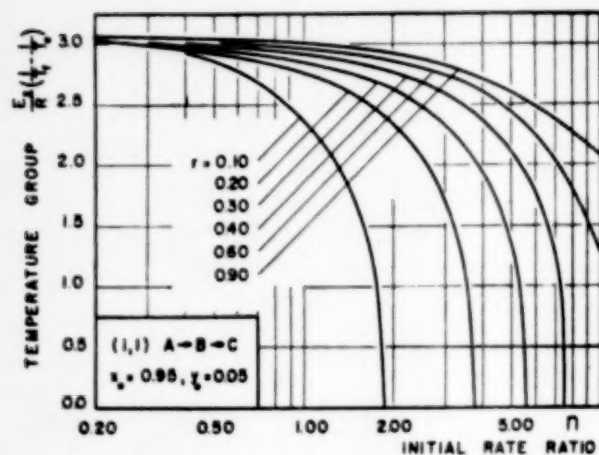


FIG. 12. Overall temperature change against initial rate ratio. Both reactions of first order.

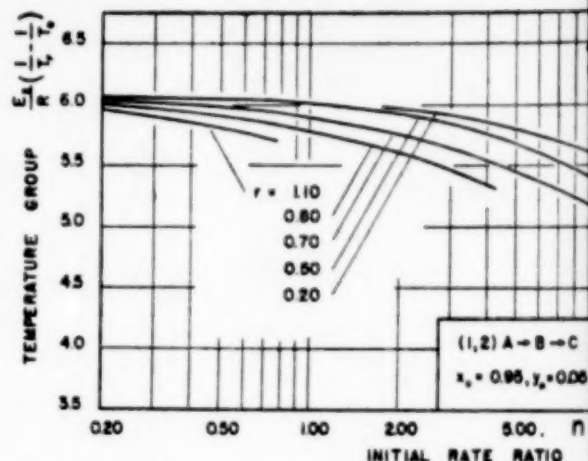


FIG. 13. Overall temperature change against initial rate ratio. First order reaction followed by a second order reaction.

Indeed, many practical processes involving consecutive reactions may be schematized in such a way as to come under one of the cases here examined, so that a first study would show if it is economically advisable to try to increase reaction yield by controlling the temperature profile.

The plots of maximum yield against initial rate ratio, n , show a general decrease with an increase in r and n . The maximum yield drops sharply

to the initial amount of B present in the feed mixture whenever the zero function at initial conditions is near zero. This occurrence, however, has little practical interest, since it is always advisable to have n as small as possible. It may also be noted that the peculiar aspect of the curves at the points where

$$x_0 - \frac{n}{r} y_0 = 0$$

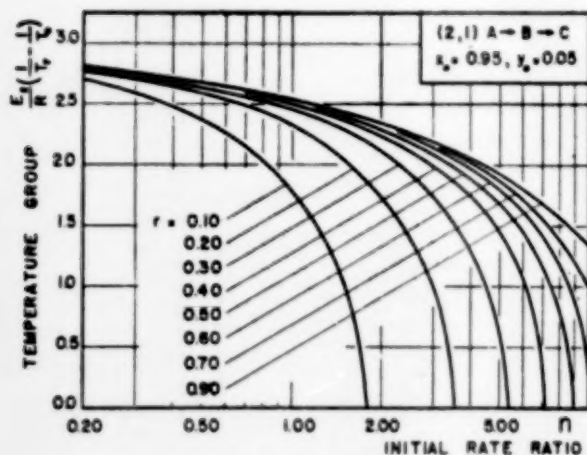


FIG. 14. Overall temperature change against initial rate ratio. Second order reaction followed by a first order reaction.

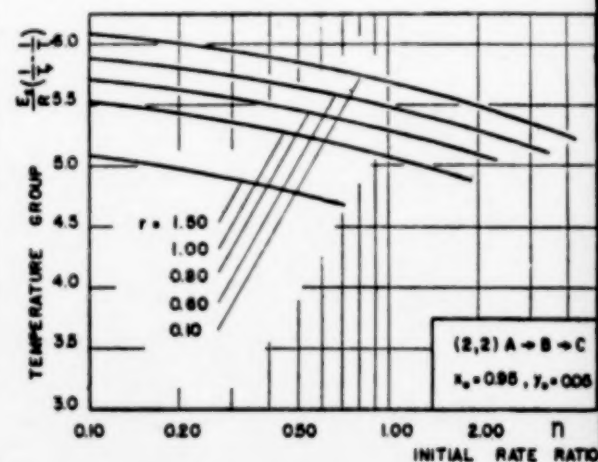


FIG. 15. Overall temperature change against initial rate ratio. Both reactions of the second order.

is due mainly to our assumption that y_0 is not taken as zero. If $y_0 = 0$ the plots of yield vs. initial rate ratio, n , would have a regular sigmoidal shape.

The trend with the different arrangements of reaction orders shows that high yields are mostly obtainable when the second reaction is of second order, which is easily explained, since in this case the destruction of the product of interest, B , would be small at the early stages of reaction because of the small amount of B present, and small during the later stages when the quenching is sufficient to cut down the reaction rate to a small fraction of its initial value. To visualize the effect of reaction order on the maximum yield, the maximum yield was plotted against the activation energy ratio, r , for the four different cases examined, for the value $n = 1$ of the initial rate ratio in Fig. 16. This figure actually represents cross-sections through $n = 1$ of the plots of Figs. 4, 5, 6 and 7.

A fact which may appear surprising at first glance is that the optimum temperature gradient is always negative whatever the value of the activation energy ratio, r . While the physical soundness of this fact is obvious for $r < 1$, since a temperature decrease in this case favours the formation of B , it is less apparent for $r > 1$. Indeed, when the activation energy of the second reaction is smaller than that of the first, a decrease in temperature is unfavourable to the ratio of the reaction rates, i.e. decreases the rate of

formation of B by a larger factor than the rate of destruction of B . Therefore, it might be expected that, comparatively speaking, a reaction with $r > 1$ would give a smaller yield under optimum temperature than a reaction with $r < 1$. This conclusion must remain qualitative however, since such a comparison between processes of essentially different characteristics is rather difficult to establish on a sound basis. Such a qualitative trend is noticeable from the plots of optimum yield against initial rate ratio, and the comparison will be further developed in a numerical example.

From the plots of optimum process time against the initial rate ratio, n , it appears that the value of the group $k_{10}\theta$ increases with decreasing n and increasing r . Further, it is always bigger when the second reaction is of second order. A conclusion with respect to process time, θ , instead of the dimensionless group $k_{10}\theta$, is more difficult to achieve in all generality. An example is presented at the end of this chapter which helps to clarify this relationship. The plots of overall temperature drop against initial rate ratio indicate that generally the temperature drop increases with the activation energy ratio, but is practically independent of it for small values of n . The temperature drop is more severe when the second reaction is of second order.

9. APPLICATIONS AND NUMERICAL EXAMPLES

The graphs presented thus far express the process time $k_{10}\theta$, the overall temperature drop $\frac{E_2}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_0} \right)$, and the maximum yield y_m , as a function of the initial rate ratio, $n = k_{20}/k_{10}$. The practical problem will usually occur as follows: determine the maximum yield, y_m , the overall temperature drop and the initial temperature, under optimum conditions, for a given process time, θ .

The rate constants, $a(T)$ and $b(T)$ are usually given in the form

$$a(T) = k_1(T) = p_1 e^{-E_1/RT}$$

$$b(T) = k_2(T) = p_2 e^{-E_2/RT}$$

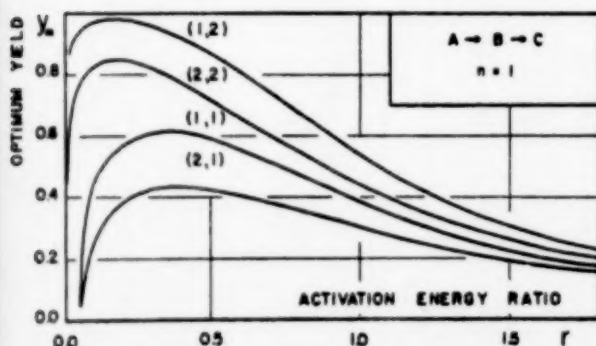


FIG. 16. Maximum yield as a function of activation energy ratio for $n = 1$, for different arrangements of reaction orders.

The ratio $n(T)$ of these rate constants is

$$n(T) = \frac{p_2}{p_1} e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}}$$

Eliminating the temperature, T , between $k_1(T)$ and $n(T)$, one gets,

$$k_1(T) = p_1^{\frac{1}{1-r}} p_2^{\frac{r}{1-r}} [n(T)]^{\frac{r}{1-r}}$$

Let

$$\alpha = p_1^{\frac{1}{1-r}} p_2^{\frac{r}{1-r}}$$

then

$$k_1(T) = \alpha [n(T)]^{\frac{r}{1-r}} \quad (39)$$

The values of α and r may be calculated from the data of the problem, and the process time, θ , is given in advance. Now

$$k_1 \theta = \alpha \theta n^{\frac{r}{1-r}} \quad (40)$$

may be plotted as a function of n on the general plot giving the process time group $k_{10} \theta$ against initial rate ratio n . On the log-log scale equation (40) plots as a straight line. The slopes of these lines depend upon r only, and are given together with the process time relationship for the case of two consecutive first order reactions on Fig. 17 for $r < 1$ and Fig. 18 for $r > 1$.

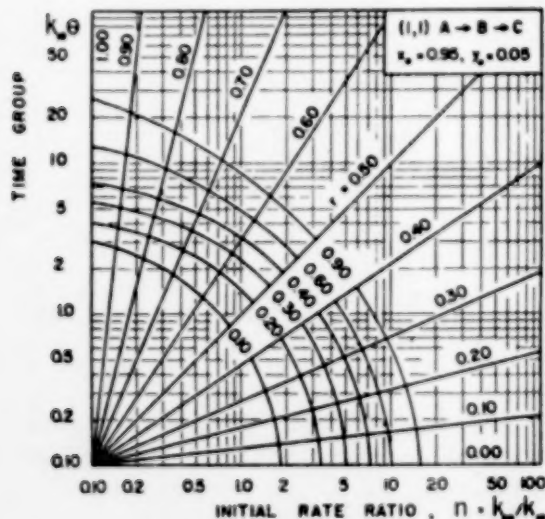


FIG. 17. Graphical determination of optimum initial conditions. Two consecutive first order reactions with $r < 1$.

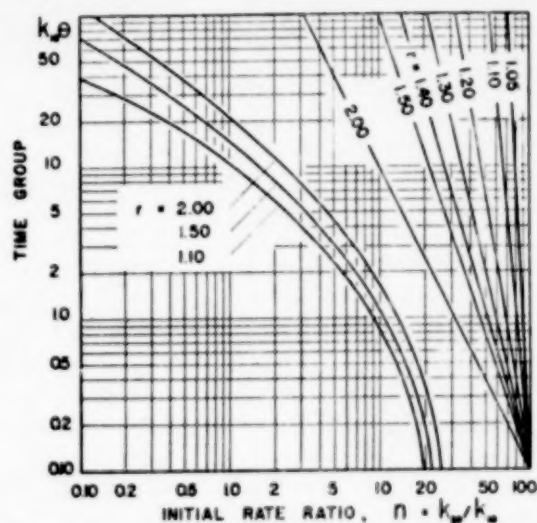


FIG. 18. Graphical determination of optimum initial conditions. Two consecutive first order reactions with $r > 1$.

As shown in Fig. 19, the line (1) represented by equation (40) intersects the process time group curve (2) at a point A . The ordinate of A yields the value k_{10} of the rate constant of the first reaction at the initial temperature. The initial temperature is thus determined. The abscissa of the intersection A is the optimum initial rate ratio corresponding to the given value θ of the process time. This value of the initial rate ratio, when used on other plots will give the maximum yield, y_M , and the overall temperature change, $\frac{E_2}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_0} \right)$ corresponding to the

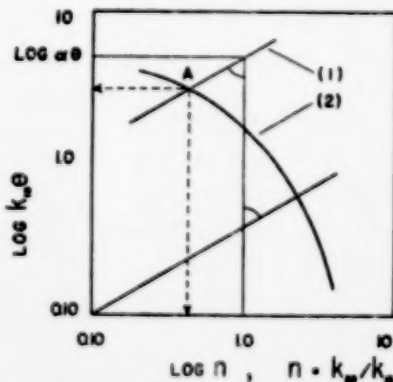


FIG. 19. Graphical determination of optimum initial reaction rate ratio.

given value θ of the process time. The problem is thus solved. Actually, an economic study will require the solution for a whole range of values of the process time θ . Two numerical examples will now be considered.

Example A—Case of two consecutive first order reactions where the activation energy ratio, r , is less than one, i.e. $E_1 < E_2$.

The numerical values chosen are

$$\begin{aligned} E_1 &= 18,000 \text{ cal/mole} \\ E_2 &= 30,000 \text{ cal/mole} \\ R &= 2 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K} \\ p_1 &= 0.535 \times 10^{11} \text{ min}^{-1} \\ p_2 &= 0.461 \times 10^{18} \text{ min}^{-1} \\ \theta &= 10 \text{ min} \\ x_0 &= 0.95 \text{ mole/litre} \\ y_0 &= 0.05 \text{ mole/litre} \\ z_0 &= 0 \text{ mole/litre} \end{aligned}$$

Under these conditions

$$\begin{aligned} k_1 &= 0.535 \times 10^{11} e^{-\frac{9,000}{T}} \\ k_2 &= 0.461 \times 10^{18} e^{-\frac{15,000}{T}} \end{aligned}$$

and

$$n = \frac{k_2}{k_1} = 0.863 \times 10^7 e^{-\frac{6,000}{T}} \quad (41)$$

Thus $k_1 \theta = 21 n^{3/2}$

Construction of the straight line which represents this last relation on the graph of $k_{10} \theta$ vs. n given in Fig. 17 yields the initial condition

$$n = 0.50$$

This value, introduced into equation (41) yields the optimum initial temperature

$$T_0 = 360^\circ\text{K}$$

From Fig. 4 which gives the maximum yield of component *B* for different values of the initial rate ratio, n , there results

$$y_m = 0.685 \text{ mole/litre}$$

From Fig. 13 with $r = 0.60$ the overall temperature drop may be determined from

$$\frac{30,000}{2} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{360} \right) = 3.023$$

or

$$T_f = 335.6^\circ\text{K}$$

or the drop in temperature is 24°K . Fig. 20 gives the concentration and temperature profile for this case. It is seen that most of the temperature change occurs in the first two-tenths of the process time.

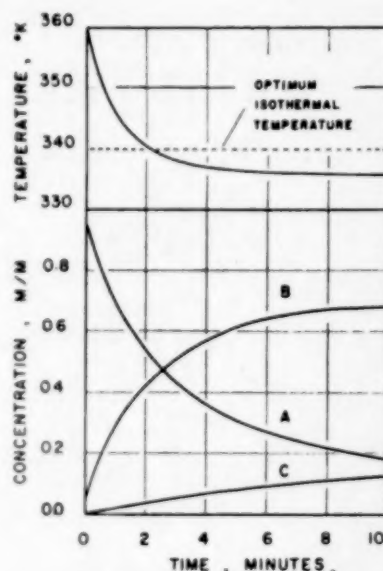


FIG. 20. Optimum temperature and concentration profiles. Example A.

It is interesting to compare the yield under optimum conditions to the maximum isothermal yield. To obtain the latter, equation (42) below is solved for n , the group $k_1 \theta$ being replaced by the expression $21 n^{3/2}$. There results

$$n = 0.1852$$

which corresponds to the temperature

$$T = 340^\circ\text{K}$$

for the optimum isothermal process. The maximum yield obtainable under isothermal conditions is

$$y_m = 0.629 \text{ mole/litre}$$

Therefore in this case the optimum process gives a yield roughly 10% higher than the best isothermal process. If the reactions are exothermic it is expected that the adiabatic yield would be even less than the isothermal yield for the same initial conditions. It is interesting to

study the characteristics of the optimum operation for different values of the process time. Such a study is presented in Fig. 21. The yield under optimum operation has been plotted against process time in a range extending from one to 100 minutes. This yield may be compared with the optimum isothermal yield which is on the same graph. It is seen that the optimum yield increases with the process time. The initial and

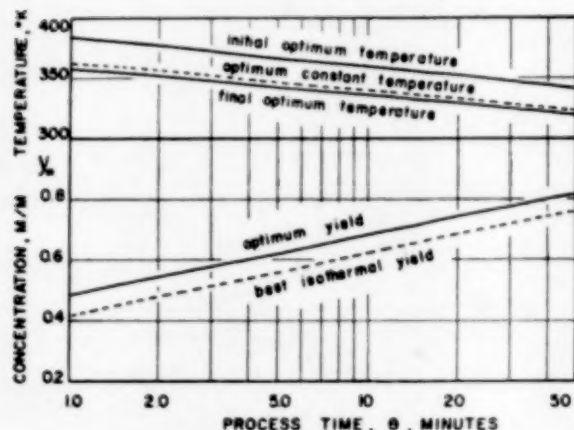


FIG. 21. Optimum yield and temperature requirements against process time. Example A.

final temperatures and also the optimum isothermal temperature have been plotted also. As the process time is increased the overall temperature drop tends to decrease. The optimum isothermal temperature lies between the extreme temperatures of the optimum process and closer to the final temperature.

Example B—Case of two consecutive first order reactions where the activation energy ratio, τ , is greater than one, i.e. $E_1 > E_2$.

The numerical values chosen are

$$\begin{aligned} E_1 &= 30,000 \text{ cal/mole} \\ E_2 &= 20,000 \text{ cal/mole} \\ p_1 &= 2.02 \times 10^{18} \text{ min}^{-1} \\ p_2 &= 0.547 \times 10^{12} \text{ min}^{-1} \\ R &= 2 \text{ cal/mole } ^\circ\text{K} \\ \theta &= 10 \text{ min} \\ x_0 &= 0.95 \text{ mole/litre} \\ y_0 &= 0.05 \text{ mole/litre} \\ z_0 &= 0.00 \text{ mole/litre} \end{aligned}$$

The calculations are carried out essentially as in the preceding example. The results are

$$\begin{aligned} y_m &= 0.465 \text{ mole/litre} \\ T_0 &= 370^\circ\text{K} \\ T_f &= 332.5^\circ\text{K} \\ \text{Temp. drop} &= 37.5^\circ\text{K} \\ \text{Best isothermal temp.} &= 340^\circ\text{K} \\ \text{Best isothermal yield} &= 0.440 \end{aligned}$$

Thus the gain in yield is very small indeed. A whole series of calculations has been carried out for different values of the process time, θ , as in the preceding example, and the results are presented in Fig. 22. It is seen that the yield increases when process time decreases, whereas the

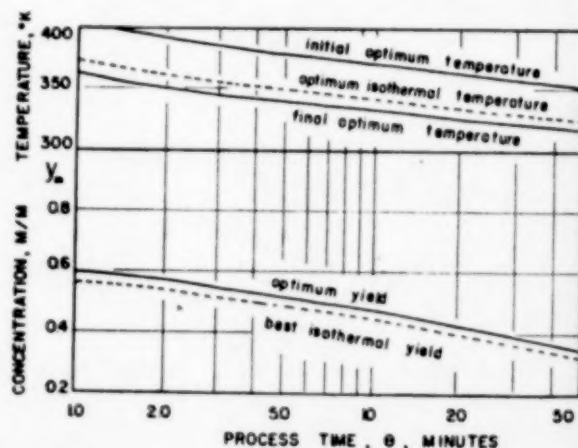


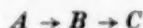
FIG. 22. Optimum yield and temperature requirements against process time. Example B.

inverse was true in the preceding case. The temperature drop and initial temperature also increase when the process time decreases. Thus when $E_1 < E_2$ the production of a high yield is limited by the reactor length, and when $E_1 < E_2$ by the heat transfer requirements. Similar conclusions subsist when the two consecutive reactions are not first order but follow other mass action laws.

10. ISOTHERMAL OPTIMA

In section 2 the question of isothermal optima was examined for simple reactions. The purpose of this section is to compute the optimum

isothermal temperature for two first order consecutive reactions



the kinetic scheme being

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y.$$

The solution at constant temperature is

$$y = y_0 e^{-k_2 t} + \frac{k_1 x_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

It is easily shown that the maximum of y occurs at a time t_m

$$t_m = \frac{1}{1-n} \ln \frac{x_0}{n(x_0 + y_0 - ny_0)}$$

and its value is

$$y_m = \frac{x_0}{n} \left[\frac{x_0}{n(x_0 + y_0 - ny_0)} \right]^{\frac{1}{1-n}}, \quad x_0 + y_0 = 1.$$

It is now desired to find the temperature at which y_m will be a maximum for a fixed value of process time θ . Proceeding by

$$\frac{dy}{dT} = \left(\frac{\partial y}{\partial k_1} + \frac{\partial y}{\partial k_2} \frac{dk_2}{dk_1} \right) \frac{dk_1}{dT}$$

and letting k_1 and k_2 be of Arrhenius form, the condition

$$\frac{1 + \frac{1 - ny_0}{(1 - y_0)(1 - r)} X}{1 + \frac{r}{n(1 - r)} X} = e^X \quad (42)$$

where $X = (n - 1)k_1\theta$ results. This transcendental equation defines n as a function of θ , that is to say, the optimum temperature as a function of the process time. Similar expressions are easy to devise for other kinetic schemes.

11. OTHER PROBLEMS

An examination of the zero function

$$Z(t) = x(t) - A(t)y(t), \quad A(t) = \frac{b_T'(T)}{a_T(T)},$$

Equation (17), for the scheme $A \rightarrow B \rightarrow C$, each reaction being of the first order, shows that $Z(\theta) = 0$ is the condition that the rate of formation of B at the outlet of the reactor (at $t = \theta$) be a maximum with respect to temperature.

That is

$$\begin{aligned} Z(\theta) &= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dB}{dt} \right) \right]_{t=\theta} a_T' = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} [a(T)x - b(T)y] \right\}_{t=\theta} \\ &= xa_T'(T) - yb_T'(T) \\ &= 0 \end{aligned}$$

It has frequently been suggested that such a condition holds at each point of the reactor. This is equivalent to the assumption that the yield of B will be a maximum at $t = \theta$ if the rate is at a temperature maximum at each point along the reactor. There is some foundation for this since for a simple reaction, section 2, the rate is chosen as a maximum at each point. However, if the condition

$$\frac{x}{y} = \frac{b_T'(T)}{a_T'(T)} = \frac{E_2 k_2}{E_1 k_1}$$

in Arrhenius form, is substituted into the kinetic expression, equations (8 and 9), and equation (9) is divided by equation (8), there results

$$\frac{dy}{dx} = -1 + \frac{k_2 y}{k_1 x} = -1 + \frac{E_1}{E_2} = (E_1 - E_2)/E_2$$

Thus:

$$y - y_0 = \frac{E_1 - E_2}{E_2} (x - x_0)$$

In example A this leads to

$$y = 0.05 + \frac{12}{30} (0.95 - x)$$

The maximum yield possible occurs when $x=0$ and then $y = 0.43$ mole/litre. This yield is considerably smaller than either the optimum process or the optimum isothermal process.

There are many other alternative schemes for the determination of optimum temperatures. These will not be exploited in full detail here but only suggested.

One might divide a reactor into two sections, the first section having a length fraction α of the total. The two sections might then be held at two constant temperatures T_1 and T_2 , respectively. Thus the yield would be a function for given initial concentrations of three variables

$$y = f(\alpha, T_1, T_2).$$

The maximum yield y_m would then occur necessarily when

$$\frac{\partial y}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial y}{\partial T_1} = 0, \quad \frac{\partial y}{\partial T_2} = 0$$

and these three conditions could be used to determine α , T_1 , and T_2 . These computations may be carried out using equation (11), for in this case the integrals contain integrands which are constants, different to be sure, over each section of the reactor. Three transcendental equations are obtained which must be solved simultaneously. This is not difficult to carry out, but it is tedious. In this way one can decide what temperatures the two isothermal sections should have, and also the relative reactor lengths for each section. It is clear that this may be generalized to any number of reactor sections in the same way.

A variation on the above is the following. One might suppose that the sections of the reactor are not isothermal but, rather, adiabatic. The reactor could then be divided into two or more sections, each section having an intercooler. The optimum length of section and optimum intercooler temperature could then be determined in the same way as above. This is a more difficult problem, but can be carried out on modern computing machinery.

Finally it is noticed that the optimum temperature profile appears to have the general shape of an exponential function, a parabola, or a higher degree parabola, and this appears to be quite generally true. If one supposes the profile may be expressed in the form

$$T = a_1 + a_2 t + a_3 t^2$$

with a_1 , a_2 and a_3 as constants, or as

$$T = a_1 e^{-at} + a_3$$

then the yield is a function of a_1 , a_2 , a_3 and it may be maximized with respect to these constants. Such problems as this are almost as difficult to carry out mathematically as the determination of the optimum profile itself.

From a practical point of view the impression of an optimum profile on a reactor might be difficult to carry out from the heat transfer point of view, and also the point control of temperatures might be a near impossibility. However, it seems clear that some scheme can almost always be devised for the approximation of optimum profiles, and any mathematical study would have to be supplemented with more than a little engineering experience and art. It is only hoped that such a mathematical study may serve as a guide in a rational design, not as a law.

CONCLUSIONS

As it was pointed out in section 8, no rigorous proofs have been included in these papers in order to determine whether the quantities found are real maxima. These have been omitted. It is to be noted that the gradient of temperature must always be negative whether $r > 1$ or $r < 1$. In the latter case it is intuitively clear that the gradient must be a falling one. For $r > 1$ the situation is not quite so clear, and one's intuition does not lead to such definite conclusions. The optimum isothermal yield is not much less than the optimum yield, and the difference is so little that small errors in computation either by hand or on the REAC might switch the results. In short, it is the feeling of the authors that more work on the case $r > 1$ is required. It is possible that the method employed in the paper does not give the physical solution when $r > 1$.

Die periodische Entstehung von Gasblasen an Dusen

W. SIEMES und J. F. KAUFFMANN

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Received 22 June 1955)

Abstract—The volumes of gas bubbles, developed at small gas velocities on vertical, circular nozzles in liquids, were measured by using a stroboscope. Along with changing the gas velocity, the effects of variation of density, surface tension and viscosity of the liquid as well as the inner diameter and wall thickness of the nozzles were investigated. The formation of the gas bubbles in liquids of high and low viscosity was found to follow two different mechanisms. Two empirical equations based on the results obtained for the two ranges of viscosities were developed which permit calculation of the volumes of gas bubbles formed under these variable conditions.

Résumé—A l'aide d'un stroboscope, les auteurs mesurent le volume des bulles gazeuses produites dans les liquides avec des vitesses gazeuses petites sur des ajutages verticaux et circulaires. Tout en faisant varier la vitesse du gaz, ils étudient les effets du changement de densité, de tension superficielle et de viscosité du liquide ainsi que l'effet du diamètre intérieur et de l'épaisseur des parois des ajutages.

Ils trouvent que la formation de bulles gazeuses dans les liquides de grande et de faible viscosité suit deux mécanismes. Ils développent deux équations empiriques basées sur les résultats obtenus pour deux séries de viscosités, équations qui permettent de calculer les volumes des bulles gazeuses formées dans des conditions variables.

INHALT

In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurde über die Entstehung von Gasblasen an nach oben gerichteten, kreisförmigen Düsen berichtet [1]. Es wurde dabei der Mechanismus der Blasenbildung und -ablösung untersucht. Experimentelle Grundlagen der Betrachtungen waren eigene Messungen am System Luft-Wasser sowie einige in der Literatur vorliegende Resultate, die sich auf andere Systeme bezogen. Solche Messungen, die den Einfluss der Flüssigkeitseigenschaften auf die Blasenbildung zum Gegenstand haben – ein Einfluss des Gases ist im hier betrachteten Durchsatzbereich nicht festzustellen – sind nur lückenhaft durchgeführt worden. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss einer systematischen Variation verschiedener Eigenschaften der Flüssigkeit auf die Blasengrösse im Bereich kleinerer Gasdurchsätze, wo periodische Blasenbildung erfolgt, untersucht und eine Deutung der Ergebnisse gegeben, die sich an die früher mitgeteilten Vorstellungen anschliesst. Diese Vorstellungen sind hier, soweit es notwendig erschien, kurz skizziert.

EINLEITUNG

Leitet man durch eine nach oben gerichtete, kresiförmige Düse (Grössenordnung des Durchmessers: Millimeter) einen konstanten Gasstrom in eine Flüssigkeit, so bilden sich bei mässigen Durchsätzen (Grössenordnung: einige ccm/sec) streng periodisch einzelne Blasen, die nacheinander aufsteigen. Steigerung des Durchsatzes hat zunehmende Unregelmässigkeiten in Blasenbildung und -aufstieg zur Folge, bis schliesslich bei hohen Durchsätzen (Grössenordnung: 10 bis 100 ccm/sec) keine einzelnen definierten Blasen mehr an der Düsenmündung entstehen, sondern ein Gasstrahl in die Flüssigkeit schießt und dort in Blasen verschiedener Grösse zerfällt. Diese beiden Arten der Gaseinleitung kann man als "Blasengasen" und als "Strahlgasen" bezeichnen. In der vorliegenden Arbeit wird nur das Blasengasen, also der Bereich kleinerer Durchsätze mit periodischer Blasenbildung an der Düsenmündung behandelt.

Damit die Messungen der Abhängigkeit der Blasengrösse von Düsenradius, Gasdurchsatz und Flüssigkeitseigenschaften reproduzierbar ausfallen

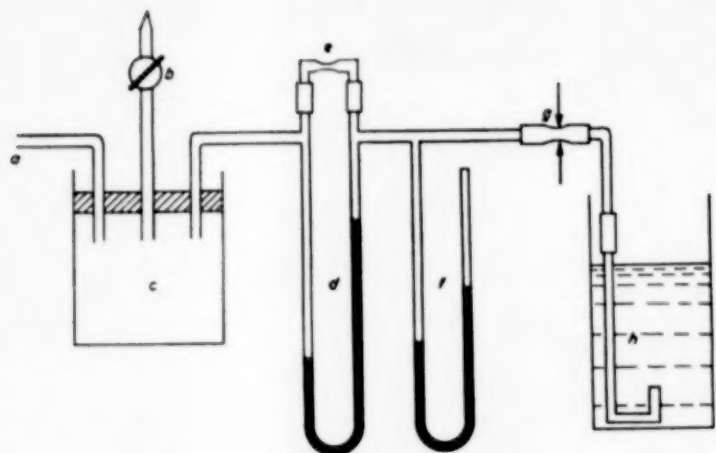


Abb 1. Apparatur zur Blasenzeugung mit Pressluft-zuleitung a, Ausgleichsgefäß c mit Entlüftungshahn b, Strömungsmesser d mit auswechselbarer Kapillare e, Manometer f, Quetschhahn g, Düsenrohr h und Küvette i.

und quantitativ gedeutet werden können, müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein. Einmal sollen die Blasen bei der Bildung auf der Innenkante der Düse aufsitzen (vgl. die Abb. 11 und 12), womit der Innenradius der Düse kennzeichnender Düsenradius wird (im Gegensatz etwa zu Abtropfdüsen, wo der Aussendurchmesser der Düse wesentlich ist). Weiter soll der Gasstrom durch den Düsenmündungsquerschnitt zeitlich konstant sein – unabhängig vom Bildungsstadium der Blase. Dann erweist sich bei höheren Viskositäten die Düsenform als wichtig, die sich über das Strömungsverhalten der Flüssigkeit beim Ablösungsprozess auf die Blasengröße auswirkt; sie muss also bei allen Düsen vergleichbar sein. Der praktisch wichtige Fall, dass die Gaszufuhr nicht konstant ist, sondern im Rhythmus der Blasenbildung schwankt (etwa bei Siebplatten), lässt sich im Anschluss an die bei konstantem Gasstrom gewonnenen Ergebnisse erfassen, wie in der Arbeit 1) ausgeführt ist.

VERSUCHSANORDNUNG UND DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN

Die Gasblasen wurden in der Apparatur der Abb 1 erzeugt. Aus der Pressluftleitung a wurde Luft in das 2 Liter grosse Ausgleichsgefäß c geleitet, wo durch den eng ausgezogenen Entlüftungshahn b eine Feinregulierung des Luftstromes erfolgte. Über den Differenzdruckströmungsmesser d mit

auswechselbarer Kapillare e und das Manometer f gelangte die Luft in das Düsenrohr h, das in die Küvette i von 6X8 qcm Grundfläche und 16 cm Höhe eintauchte, der Flüssigkeitsspiegel befand sich im allgemeinen 4 cm oberhalb der Düsenmündung. Die Küvette stand in einem Glasbehälter, durch den Wasser von 20°C aus einem Ultrathermostaten geleitet wurde, sodass stets bei gleicher Flüssigkeitstemperatur gemessen wurde. Der Quetschhahn g wurde so eingestellt, dass f mindestens 20 cm WS Überdruck anzeigte. Damit war eine konstante Gaszufuhr zur Düse gewährleistet, da dann die störenden Druckschwankungen an der Düsenmündung bei der Blasenbildung klein gegen den Druckabfall am Quetschhahn waren.

Die Düsen h bestanden aus doppelt gebogenen Glasrohren verschiedenen Durchmessers, die mit einem Stück Schlauch ausserhalb der Flüssigkeit an die Luftzuleitung angeschlossen werden konnten. Die Düsenmündungs-

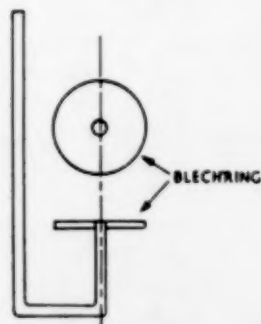


Abb. 2. Düse mit Blechring zur Erweiterung des Aussendurchmessers.

flächen waren plangeschliffen, die Ränder waren scharfkantig. Der Aussendurchmesser sollte stets gross gegen den Innendurchmesser sein, um vergleichbare Strömungsverhältnisse bei der Blasenbildung und -abschnürung zu schaffen. Bei den Düsen mit kleinem Innendurchmesser, die aus Kapillarglas bestanden, war das ohne weiteres der Fall, bei den grösseren Düsen wurden nach Abb 2 Blechscheiben um den Aussenrand gesetzt. Messungen ohne diese Blechscheiben wurden ebenfalls durchgeführt, sie ergaben bei höheren Viskositäten (etwa oberhalb 20 cPs) merklich andere Resultate. Tabelle 1 bringt die Innenradien r_i der benutzten Düsen sowie die Verhältnisse von Aussenradien r_a zu Innenradien.

Tabelle 1

r_i (in cm)	breiter Rand	r_a/r_i	schmäler Rand
0,035	10,2		
0,050	5,9		
0,084	4,4		2,0
0,117	4,1		2,8
0,146	6,2		3,0
0,195	6,0		3,1

Das Aufsitzen der Blase auf der Düseninnenkante nach den Abbn. 11 und 12 wurde dadurch erreicht, dass die Düsenmündung gründlich mit Chromschwefelsäure gereinigt wurde und somit benetzbar war, während die Innenwandung der Düse bis etwa 2 cm unterhalb der Mündung leicht mit Silicolfett gefettet wurde, was eine Benetzung verhinderte.

Die Messung des Blasenvolumens V erfolgte stroboskopisch über die Bestimmung der Bildungsfrequenz f . Da der Gasdurchsatz \dot{V} (Volumen/Zeit) am Strömungsmesser abgelesen werden konnte, ergab sich V nach

$$V = \dot{V}/f \quad (1)$$

Als Stroboskop wurde eine von einem gut regelbaren Elektromotor getriebene Schlitzscheibe mit einem Schlitz benutzt. Sie war über ein Zahnrad mit einem Schlagwerk gekoppelt, das bei 29 Umdrehungen einmal anschlug (Nachprüfung mit einer Glühlampe). Zur Messung wurde die Küvette von hinten mit einer 100 Watt-Lampe beleuchtet, der Motor so einreguliert, dass die Blasen bei Betrachtung durch die Schlitzscheibe stehen zu bleiben schienen und die Zeit für 10-20 Glockenschläge abgestoppt, woraus sich leicht f ergab. Frequenzen unter 4 sec^{-1} wurden durch direktes Abzählen der entstehenden Blasen bestimmt. Der Fehler, mit dem das so bestimmte Blasen-volumen behaftet ist, beträgt etwa $\pm 5\%$.

Zur Aufklärung des Blasenbildungsmechanismus wurden einige Photos gemacht. Dazu wurde eine Leica K mit Objektiv Focotar $f = 5 \text{ cm}$ 1 : 4,5 und Wechselschlitten für Nahaufnahmen benutzt, die mit einem Elektronenblitz gekoppelt war. Der Blitzreflektor, der in Aufnahmerrichtung hinter der Küvette stand, war mit einem weissen Blatt Papier abgeschirmt (Helffeldbeleuchtung).

Die Bestimmung der Viskosität der untersuchten Flüssigkeit erfolgte in einem Ubbelohde-Viskosimeter mit hängendem Kugelniveau, die Messung der Oberflächenspannung wurde nach der Blasendruckmethode durchgeführt, die Dichte wurde aräometrisch bestimmt. Alle Messungen wurden bei der Versuchstemperatur von 20°C durchgeführt. Von den genannten Flüssigkeitseigenschaften wurde nach Möglichkeit stets eine unter Konstanzhaltung der anderen variiert. Es wurden dabei folgende Bereiche erfasst:

Dichte ρ :	0,7 – 1,8 g/cm
Oberflächenspannung σ :	28 – 73 dyn/cm
Viskosität η :	0,4 – 800 cPs

Durchweg wurde für jede Flüssigkeit und jede der in Tabelle 1 aufgeführten Düsen das Blasenvolumen in Abhängigkeit vom Durchsatz bestimmt.

DER VORGANG DER BLASENBILDUNG

Im folgenden sind zusammenfassend die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit [1] referiert, die Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung waren; von einer Wiedergabe der dort referierten Literaturstellen ist hier abgesehen worden.

Die quasistatische Blasenbildung

Drosselt man den Gasdurchsatz sehr stark, dann bildet sich die Blase so langsam, dass dynamische Effekte bei der Aufwölbung mit Sicherheit ausgeschlossen werden können: die Blase hat in jedem Augenblick die nach der Kapillaritätstheorie zu erwartende Gestalt. Danach stehen in jedem Oberflächenelement der Blase der Gasinnendruck, der hydrostatische Druck der Flüssigkeit und der Kapillardruck, der von der Oberflächenkrümmung herrührt, miteinander im Gleichgewicht. Aus dieser Gleichgewichtsbedingung ergibt sich eine Differentialgleichung für die Gestalt von Blasenoberflächen, die approximativ lösbar ist. Aus der Mannigfaltigkeit der Lösungen werden im hier betrachteten Fall durch die Randbedingung: Aufsitzen der Blase auf der Düseninnenkante, d.h. bei festem Grundflächenquerschnitt, bestimmte Lösungen ausgewählt, die nacheinander von der sich bildenden Blase realisiert werden. Schliesslich nimmt die (immer noch aufsitzende) Blase eine Gestalt an, die bei der gegebenen Grundfläche ein maximales Volumen umschliesst. Lässt man weiter Gas zuströmen, sind keine mit der Kapillaritätsgleichung vereinbaren Blasengestalten mehr möglich;

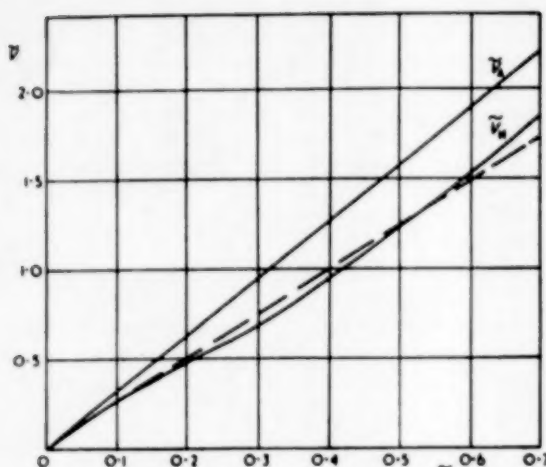


Abb. 3. Die maximalen Blasenbildungsvolumen für den quasistatischen Fall in Abhängigkeit vom Düsenradius (dimensionslos gemacht mit der Laplaceschen Konstante). \bar{V}_M exakter Verlauf, gestrichelt die lineare Näherung dafür; \bar{V}_A Verlauf für ideale Kugelblasen.

die Blase schnürt sich ab. Es zeigt sich, dass diese Abschnürung gerade so stattfindet, dass das Volumen der aufsteigenden Blase identisch ist mit dem theoretisch möglichen Maximalvolumen V_M zwischen Düsenmündungsquerschnitt und Wandung der aufsitzenden Blase. V_M lässt sich nach der Kapillaritätstheorie als Funktion von r_s und der Laplaceschen Konstanten $a = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}}$ der Flüssigkeit berechnen (σ Oberflächenspannung, ρ Flüssigkeitsdichte). In Abb. 3 ist das dimensionslose $\bar{V}_M = V_M/a^3$ als Funktion von $\bar{r}_s = r_s/a$ (ebenfalls dimensionslos) aufgetragen.

In der Literatur wird das quasistatische Blasenvolumen durchweg durch Gleichsetzen des Auftriebs einer als kugelförmig gedachten Blase mit der Haftkraft auf Grund der Oberflächenspannung am Düsenrand bestimmt. Neben der Kugelform der Blase wird bei diesem Ansatz implizit auch vorausgesetzt, dass der Düsenradius sehr klein gegen den Radius der sich abschnürenden Kugel ist. Beide Voraussetzungen sind nur in der Grenze für verschwindende Düsenradien erfüllt, wie Abb. 3 zeigt, in der, wieder in dimen-

sionsloser Form, das nach dem geschilderten Verfahren erhaltene Maximalvolumen \bar{V}_A als Funktion von \bar{r}_s eingetragen ist; diese Funktion ist linear. In guter Näherung kann für nicht zu grosse Düsen ($\bar{r}_s < 0,7$) auch \bar{V}_M als lineare Funktion von \bar{r}_s aufgefasst werden:

$$\bar{V}_M \approx 2,5 \bar{r}_s \quad (2)$$

die Abweichungen vom wahren Verlauf betragen höchstens einige %.

Die periodische Blasenbildung

Die Messungen am System Luft-Wasser ergaben für eine bestimmte Düse eine lineare Abhängigkeit zwischen Blasenvolumen und Luftdurchsatz:

$$V = V_M + T_A \cdot \dot{V} \quad (8)$$

wo V_M das der Düse (und der Flüssigkeit) entsprechende quasistatische Blasenvolumen ist, und T_A eine von der Düse und den Flüssigkeitseigenschaften, nicht aber vom Durchsatz abhängige Grösse darstellt. Die Beziehung (8) lässt sich wie folgt deuten:

Bei der Aufwölbung der Blase stellen sich auch hier die nach der Kapillaritätstheorie zu erwartenden Blasenformen ein, d.h. dynamische Effekte sind zu vernachlässigen. Ist V_M erreicht, setzt der Abschnürvorgang ein. Da die Gaszufuhr konstant gehalten wird, strömt während der Abschnürung weiter Gas in die Blase und zwar gerade das Volumen $\dot{V} \cdot T_A$, wenn T_A die Zeit der Abschnürung bedeutet. Das Gesamtblasenvolumen V setzt sich somit additiv aus V_M und $T_A \cdot \dot{V}$ zusammen. Die Grösse T_A in (8) ist also mit der Abschnürzeit der Blase identisch, und die Gleichung (8) sagt aus, dass die Abschnürzeit unabhängig vom Durchsatz ist. T_A beträgt einige hundertstel Sekunden.

In der vorliegenden Arbeit soll nun untersucht werden, inwieweit dieser Blasenbildungsmechanismus für andere Flüssigkeiten Gültigkeit besitzt, wie, soweit das der Fall ist, T_A von den Flüssigkeitseigenschaften und dem Düsenradius abhängt, bzw. welche Abweichungen auftreten, und wie sie zu deuten sind.

Grenze des Blasengasens bei Durchsatzsteigerung

Das Blasengasen wird bei hohen Durchsätzen vom Strahlgasen abgelöst, der Übergang zwischen beiden Arten der Blasenentstehung erstreckt sich über einen weiten Durchsatzbereich. In diesem Bereich findet zwar unmittelbar an der Düsenmündung noch eine periodische Abschnürung der Blasen statt, doch ist die Grösse der so entstehenden Blasen nicht identisch mit der der aufsteigenden. Einmal tritt – vor allem bei engen Düsen – die Erscheinung der Blasenverschmelzung auf: unmittelbar oberhalb der Düsenmündung verschmelzen zwei Blasen zu einer. Weiter macht sich – vor allem bei den weiten Düsen – die Instabilität von mittलगrossen Blasen [2] bemerkbar: die abgeschnürten Blasen zerfallen beim Aufstieg, und zwar um so leichter, je geringer die stabilisierende Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist.

Hier wird nur der Fall relativ kleiner Durchsätze behandelt, in dem keine Komplikationen der genannten Art auftraten. Aus genauen Beobachtungen der Verschmelzungs- und Zerfallsvorgänge beim System Luft-Wasser und den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit bei anderen Systemen lässt sich eine empirische Formel für den oberen Grenzdurchsatz \dot{V}_g dieses Bereichs angeben. Danach ist:

$$\dot{V}_g = 30 \sigma r_s^2, \text{ höchstens jedoch } \frac{\sigma}{5}, \quad (4)$$

wobei \dot{V}_g in cc/sec, σ in dyn/cm und r_s in cm anzugeben ist.

DIE VERSUCHSERGEBNISSE UND
IHRE DEUTUNG

Aus den Messungen ergab sich, dass der oben für das System Luft-Wasser geschilderte Mechanismus der Blasenbildung auch für andere Flüssigkeiten Gültigkeit besitzt, sofern ihre Viskositäten nicht zu gross werden; als Grenze kann man etwa 20 cPs annehmen. Es sei hier zunächst auf die Vorgänge in diesem Bereich eingegangen.

BLASENBILDUNG IN FLÜSSIGKEITEN
NIEDRIGER VISKOSITÄT ($\eta < 20$ cPs)*Einfluss der Dichte*

Mit verschiedenen konzentrierten Schwefelsäuren wurden Dichten oberhalb 1 g/ccm bis zu 1,80 g/ccm hergestellt. Dabei wächst die Viskosität bis auf 25 cPs. Als Vergleichslösung wurden deshalb neben Wasser Glycerin-Wasser-Gemische entsprechender Viskosität gewählt, deren Dichte nur wenig oberhalb 1 g/ccm liegt – die Unterschiede in der Oberflächenspannung sind in allen Fällen nicht sehr beträchtlich. Abb. 4 zeigt für eine Düse die Blasenvolumen für Schwefelsäure

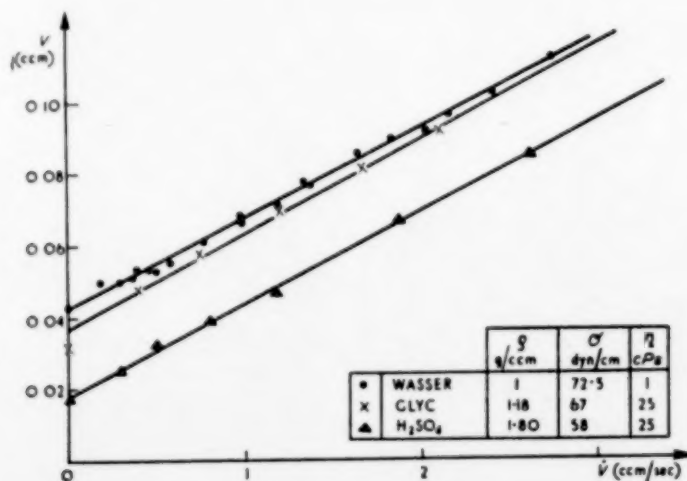


Abb. 4. Blasenvolumen V in Abhängigkeit vom Durchsatz \dot{V} für Flüssigkeiten verschiedener Dichte.

der Dichte 1,80 g/ccm, Wasser und ein Glycerin-Wasser-Gemisch in Abhängigkeit vom Durchsatz, die Stoffkonstanten der drei Substanzen sind mit aufgeführt. In allen Fällen liegen die Werte gut auf Geraden. Die Abschnürzeiten (nach Gleichung (3) die Steigung der Geraden) stimmen praktisch überein. Die Schnittpunkte der Geraden mit der Ordinate, nach (3) die quasistatischen Maximalvolumen, sind identisch mit den nach der Kapillaritätstheorie berechneten (Abb. 3) Gleiche Bilder ergeben sich auch für die anderen Düsen, sowie für die Messreihen mit Säuren anderer Dichte.

Ein Einfluss der Dichte auf den Blasenbildungsmechanismus und die Abschnürzeit besteht somit nicht, die Dichte geht nur über die Laplace'sche Konstante in das quasistatische Maximalvolumen V_M und damit nach (3) in das Blasenvolumen V ein.

Es sei aber angemerkt, dass bei sehr viel höheren Dichten (Quecksilber, Metallschmelzen) ein weiter gehender Einfluss der Dichte auftreten könnte.

Einfluss der Oberflächenspannung

Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der Flüssigkeiten annähernd gleicher Viskosität und gleicher Dichte, jedoch verschiedener Ober-

flächenspannungen, an denen der Einfluss dieser letzten Grösse auf die Blasenbildung untersucht wurde. Die Werte des Blasenvolumens V in Abhängigkeit vom Durchsatz \dot{V} liegen bei allen Flüssigkeiten und allen Düsen recht gut auf Geraden, wie Abb. 5 am Beispiel der Essigsäure zeigt. Die leichten Schängelungen der Messkurven um die repräsentierenden Geraden, in der Abb. 5

Tabelle 2

	Dichte in g/ccm	Viskosität in cPs	Oberflächen- spannung in dyn/cm
Wasser	1,00	1,00	72,5
Ameisensäure	1,22	1,54	42,0
Pyridin	0,98	0,95	35,0
Essigsäure	1,049	1,22	28,5

besonders an der Kurve für die Düse von 0,1945 cm Radius erkennbar, scheinen allerdings keine Messfehler zu sein. Im allgemeinen sind die Abweichungen vom linearen Verlauf jedoch klein. Die Ordinatenabschnitte stimmen wieder mit dem berechneten quasistatischen Maximalvolumen V_M überein.

Abb. 6 zeigt die Abschnürzeiten T_A in Abhängigkeit vom Düsenradius für die untersuchten Flüssigkeiten. In Anbetracht der Tatsache, dass

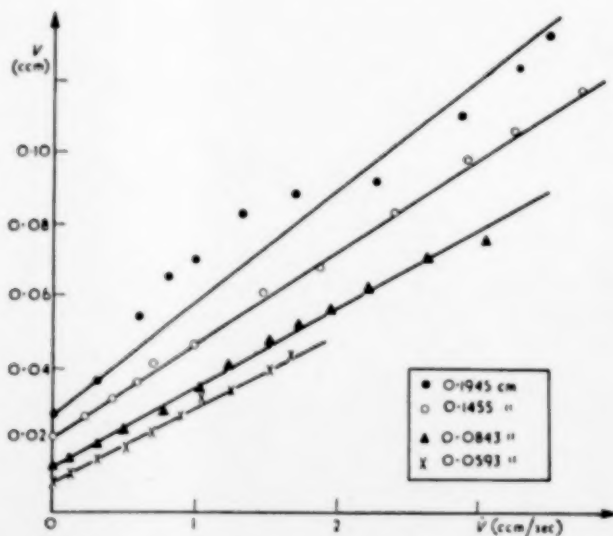


Abb. 5. Blasenvolumen V in Abhängigkeit vom Durchsatz \dot{V} für Essigsäure an verschiedenen Düsen.

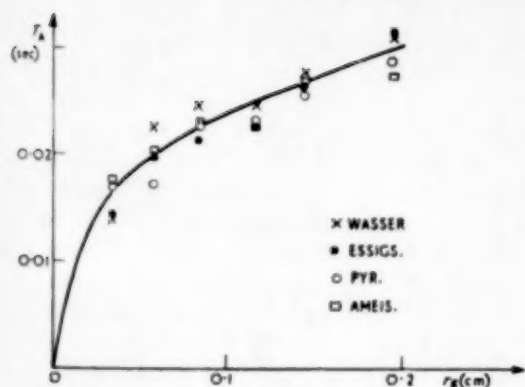


Abb. 6. Abschnürzeiten T_A in Abhängigkeit vom Düsenradius für Flüssigkeiten verschiedener Oberflächenspannung (Tabelle 2).

die Bestimmung von T_A als Anstieg mit relativ grosser Ungenauigkeit verbunden ist, liegen die Werte befriedigend in der Nähe eines Kurvenzuges, es ist dabei kein gesetzmässiger Einfluss der Oberflächenspannung auf die Lage zu dieser Kurve zu erkennen. Besser als durch eine früher verwendete lineare Beziehung lässt sich der Verlauf der Kurve durch eine Wurzelbeziehung wiedergeben:

$$T_A = 0,052 \sqrt[3]{r_s} \quad (5)$$

wobei T_A in sec, r_s in cm einzusetzen ist.

Durch Zusatz oberflächenaktiver Substanzen zu Wasser lässt sich dessen Oberflächenspannung stark ändern, ohne dass Dichte und Viskosität an

dieser Änderung teilnehmen. Es wurden deshalb Untersuchungen an einer 1% -igen wässrigen Lösung des im Handel erhältlichen Mittels "Pril" vorgenommen, deren Oberflächenspannung 39 dyn/cm betrug. Die Kurven V in Abhängigkeit von \dot{V} steigen dabei für kleine Durchsätze vom quasistatischen Wert ausgehend annähernd linear an, wobei die Steigung (Abschnürzeit) jedoch merklich grösser ist als bei Wasser. Bei höheren Durchsätzen knicken die Kurven ab und nähern sich asymptotisch der entsprechenden Geraden für Wasser. Dies Verhalten wird darauf zurückzuführen sein, dass zur Einstellung der im statischen Versuch gemessenen Oberflächenspannung eine gewisse Relaxationszeit erforderlich ist, die bei grösseren Durchsätzen wegen der Schnelligkeit der Oberflächenneubildung nicht mehr zur Verfügung steht. Möglicherweise lässt sich auf diese Erscheinung ein Verfahren zur zumindest rohen Abschätzung solcher Relaxationszeiten aufbauen. Für die vorliegende Untersuchung waren die Messungen nicht brauchbar.

Auf Grund der Abb. 6 lässt sich feststellen, dass auch die Oberflächenspannung ausser ihrer Wirksamkeit für das quasistatische Maximalvolumen keinen Einfluss auf Blasenbildung und Abschnürzeit hat. Es muss dabei vorausgesetzt werden, dass sich die Oberflächenspannung bei verschieden schnell erfolgender Blasenbildung nicht merklich ändert.

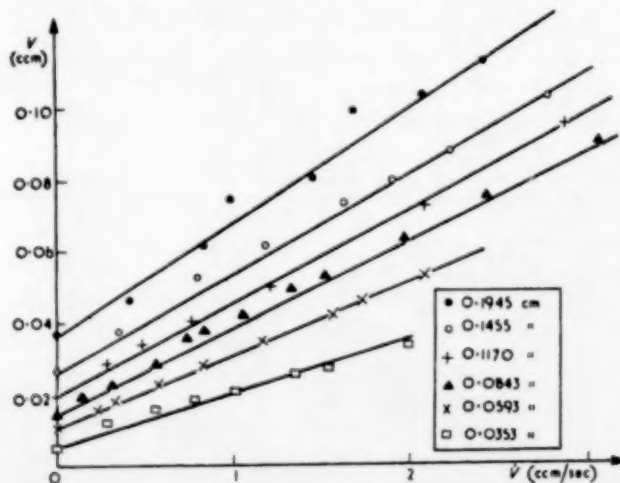


Abb. 7. Blasenvolumen V in Abhängigkeit vom Durchsatz \dot{V} für m-Kresol an verschiedenen Düsen.

Einfluss der Viskosität

Es wurden Flüssigkeiten annähernd gleicher Dichte und Oberflächenspannung, jedoch verschiedener Viskosität, wie sie in Tabelle 3 aufgeführt sind, untersucht. Wieder lassen sich die Blasen volumina in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz durch eine lineare Funktion erfassen, wie Abb. 7 am Beispiel des *m*-Kresols zeigt. Abb. 8

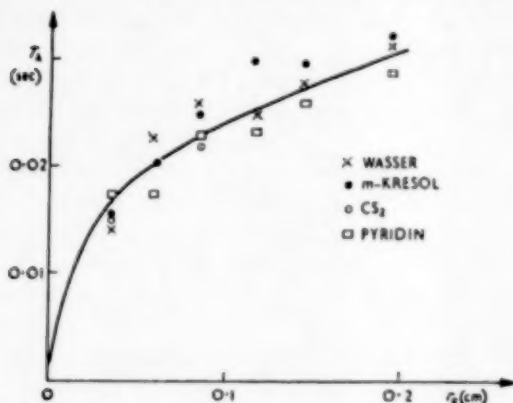


Abb. 8. Abschnürzeiten T_A in Abhängigkeit vom Düsenradius für Flüssigkeiten verschiedener Viskosität (Tabelle 3).

Tabelle 3

	Dichte in g/ccm	Viskosität in cPs	Oberflächen- spannung in dyn/cm
Schwefelkohlenstoff	1,263	0,366	33,8
Pyridin	0,98	0,95	33,0
<i>m</i> -Kresol	1,034	21	30,0

bringt die Abschnürzeiten in Abhängigkeit vom Düsenradius. Der früher vermutete starke Einfluss

der Viskosität auf die Abschnürbewegung, die doch eine Scherbewegung darstellt, zeigt sich merkwürdigerweise nicht, die Abschnürzeiten für Kresol liegen nur unwesentlich oberhalb der anderen Werte. Die Beziehung (5) hat, wie die Abb. 8 zeigt, auch für die Abschnürzeiten bei Flüssigkeiten verschiedener Viskosität Gültigkeit, solange diese Viskosität 20 cPs nicht merklich überschreitet.

Viskositäten unter 20 cPs haben also praktisch keinen Einfluss auf die Blasenbildung.

Formelmässige Darstellung der Ergebnisse

Aus den Gleichungen (2), (3) und (5) ergibt sich als explizite Formel für das Volumen V (ccm) einer Gasblase, die in einer Flüssigkeit der Oberflächenspannung σ (dyn/cm), der Dichte ρ (g/ccm) und der Viskosität $\eta < 20$ cPs an einer Düse des Innenradius r_s (cm) beim Gasdurchsatz \dot{V} (ccm/sec) entsteht:

$$V = 5,1 \cdot 10^{-3} \frac{\sigma}{\rho} r_s + 5,2 \cdot 10^{-2} \dot{V} \sqrt[3]{r_s} \quad (6)$$

Vorausgesetzt wird dabei konstanter Gasstrom durch die Düse, Aufsitzen der entstehenden Blasen auf der Düseninnenkante und ein Durchsatz $\dot{V} < \dot{V}_g$, wo $\dot{V}_g = 30 \sigma r_s^2$, höchstens jedoch $\frac{\sigma}{5}$. Ein Einfluss der Form des Düsenrands (breit oder schmal) war zumindest aus Messungen an den in der Tabelle 1 aufgeführten Düsen nicht zu erkennen.

In Tabelle 4 sind einige Beispiele für gemessene und nach Gleichung (6) berechnete Blasen volumina zusammengestellt. Es zeigt sich eine gute

Tabelle 4

	η cPs	σ dyn/cm	ρ g/ccm	r_s cm	\dot{V} ccm/sec	$V_{\text{exp.}}$ ccm	$V_{\text{ber.}}$ ccm
Wasser	1,0	72,5	1,00	0,084	1,0	0,0538	0,054
					4,0	0,1215	0,122
Ameisensäure	1,54	42,0	1,22	0,059	1,06	0,0328	0,0316
					0,146	0,0576	0,0598
Schwefelkohlenstoff	0,366	33,8	1,263	0,035	0,58	0,0131	0,0134
Pyridin	0,95	33,0	0,98	0,084	0,55	0,0295	0,0279
Essigsäure	1,22	28,5	1,049	0,059	0,318	0,014	0,0146
<i>m</i> -Kresol	21,0	30,0	0,034	0,117	2,0	0,072	0,076
				0,195	1,37	0,0884	0,0757
Schwefelsäure	25,0	58,0	1,80	0,059	2,32	0,0761	0,0696

Die periodische Entstehung von Gasblasen an Düsen

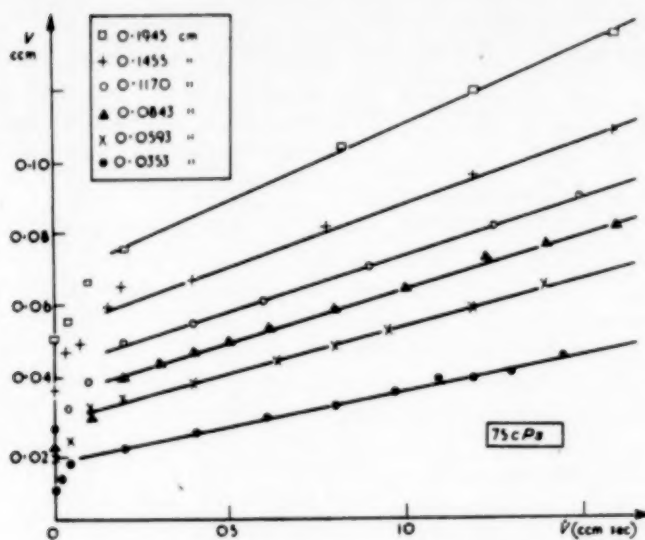


Abb. 9. Blasenvolumen V in Abhängigkeit vom Durchsatz \dot{V} für ein Glycerin-Wasser-Gemisch von 75 cPs an verschiedenen Düsen.

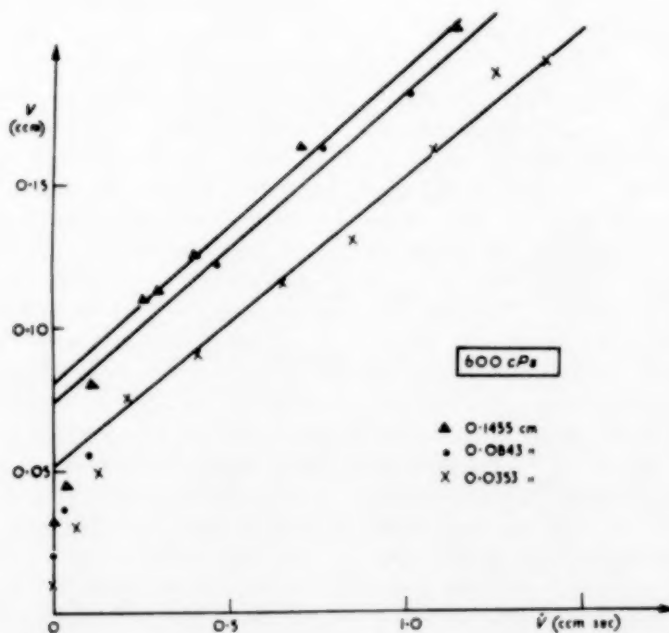


Abb. 10. Blasenvolumen V in Abhängigkeit vom Durchsatz \dot{V} für ein Glycerin-Wasser-Gemisch von 600 cPs an verschiedenen Düsen.

Übereinstimmung; selbst beim Kresol und der Schwefelsäure, deren Viskositäten schon oberhalb der 20 cPs-Grenze liegen, weichen gemessene und berechnete Werte im Mittel nur um 10% voneinander ab.

BLASENBILDUNG IN FLÜSSIGKEITEN HÖHERER VISKOSITÄT ($\eta > 20$ cPs)

Bei Flüssigkeiten niedriger Viskosität erwiesen sich Oberflächenspannung und Dichte als nicht wesentlich für den Abschnürprozess. Es kann angenommen werden, dass dies bei Flüssigkeiten höherer Viskosität mit dem überragenden Einfluss der Viskosität auf den Blasenbildungsvorgang erst recht der Fall ist; deshalb wurden in diesem Bereich Dichte und Oberflächenspannung nicht systematisch variiert. Bei hohen Viskositäten ist es auch schwer, Flüssigkeiten sehr verschiedener Oberflächenspannungen zu finden.

Die Ergebnisse zeigten eine Abhängigkeit von der Düsenform, d.h. von der Breite des Düsenrandes. Zunächst seien die Messungen an breitrandigen Düsen (Tab. 1) mitgeteilt und besprochen.

Messungen an breitrandigen Düsen und ihre Deutung

Als Flüssigkeiten dienten 60-70% -ige Rohrzuckerlösungen, die Viskositäten bis zu 230 cPs aufweisen, und Glycerin-Wasser-Gemische mit Zähigkeiten bis zu 700 cPs. Die Dichten betrugen bei den Zuckerlösungen 1,25-1,35 g/ccm, bei den Glycerin-Wasser-Mischungen 1,20-1,25 g/ccm, die Oberflächenspannungen 72-76 dyn/cm bzw. 64-66 dyn/cm.

Die Abb. 9 zeigt für verschiedene Düsen das Blasenvolumen in Abhängigkeit vom Durchsatz für ein Glycerin-Wasser-Gemisch von 75 cPs, die Abb. 10 das Gleiche für ein solches von 600 cPs. Man erkennt in allen Fällen ein starkes Ansteigen des Volumens mit dem Durchsatz für sehr kleine Durchsätze, wobei für $\dot{V} \rightarrow 0$ die berechneten quasistatischen Werte erreicht werden. Dann knicken bei etwa $\dot{V} = 0,2$ ccm/sec die Kurven ab und verlaufen als Geraden mit Steigungen, die den bei Flüssigkeiten mit Viskositäten unter 20 cPs auftretenden vergleichbar sind. Es gilt in diesem Bereich also:

$$V = V_0 + T_A \cdot \dot{V} \quad (7)$$

wo V_0 , der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate, nicht mehr mit dem quasistatischen Blasenvolumen identisch ist. Eine Deutung dieser Erscheinung lässt sich auf Grund folgender Vorstellung geben:

Die sofortige Ausbildung des quasistatischen Blasenvolumens auch bei hohen Durchsätzen, d.h. schnellen Flüssigkeitsbewegungen oberhalb der Düse, wie sie bei den Viskositäten unter 20 cPs erfolgt, tritt nur ein, wenn dynamische Effekte infolge der Flüssigkeitsbewegungen vernachlässigbar sind. Das ist nun bei den hohen Viskositäten nicht mehr der Fall. Steigt der Durchsatz vom Wert Null aus an, so bewirkt die innere Reibung der Flüssigkeit bei der Aufwölbung der Blase Deformationen gegenüber der quasistatischen Blasengestalt. Das Volumen, nach dessen Erreichen die Abschnürung einsetzt, wird dabei grösser als das quasistatische Volumen. Schliesslich wird bei weiterer Steigerung des Durchsatzes eine Art der Aufwölbung erreicht, bei der ein Minimum an Scherbewegungen auftritt (weitgehend Kugelform der sich aufwölbenden Blase; eventuell durch Sogwirkung der aufsteigenden Blasenvorgängerin nach oben verlängerte Formen). Das Volumen, nach dessen Erreichen hierbei die Abschnürung beginnt, ist V_0 . Diese Art der Blasenbildung findet sich dann auch bei allen höheren Durchsätzen. Der lineare Verlauf der Abhängigkeit des Blasenvolumens vom Durchsatz erklärt sich wieder wie bei kleinen Viskositäten dadurch, dass während der Abschnürung, die unabhängig vom Durchsatz in der konstanten Zeit T_A erfolgt, das Gasvolumen $T_A \cdot \dot{V}$ in die Blase einströmt, das sich zu V_0 addiert. Im folgenden sei nur der Durchsatz besprochen, in dem Gleichung (7) gilt; der Anlaufbereich ist schwer zu erfassen und wegen seiner kleinen Durchsätze (unter 0,2 ccm/sec) praktisch bedeutungslos.

In den Abbn. 11 und 12 sind zum Vergleich einzelne Bildungsstadien von Blasen an der gleichen Düse und beim gleichen Durchsatz einmal in Wasser und zum anderen in einem Wasser-Glycerin-Gemisch von 600 cPs zusammengestellt. Sie illustrieren die obigen Ausführungen.

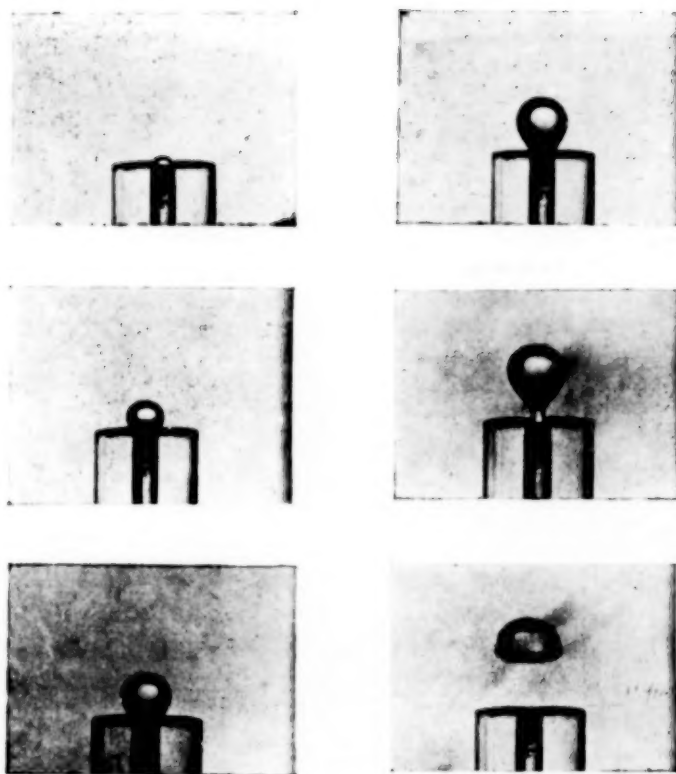


Abb. 11. Bildungsstadien einer Luftblase an einer Düse
von 0,084 cm Radius in Wasser. Durchsatz 0,65 cm/sec ;
Blasenvolumen 0,046 cm.

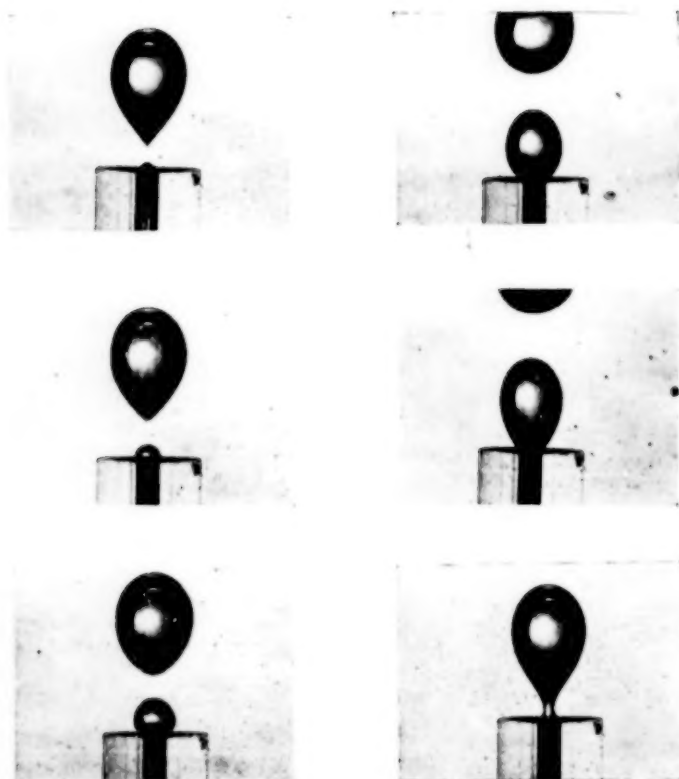


Abb. 12. Bildungsstadien einer Luftblase an einer Düse
 von 0,084 cm Radius in Glycerin-Wasser-Gemisch von
 600 cPs. Durchsatz 0,65 ccm/sec; Blasenvolumen
 0,155 ccm.

Die Werte für V_0 aus den verschiedenen Messreihen sind in Abb. 13 in Abhängigkeit von der Viskosität mit dem Düsenradius als Parameter aufgetragen. Wie die T_A -Werte sind auch die V_0 -Werte nur relativ ungenau zu bestimmen, sie ordnen sich für die einzelnen Düsen aber befriedigend um Geraden an; die Schnittpunkte der Geraden mit der Ordinate ergeben dann das quasistatische Blasenvolumen. Die Prüfung der Abhängigkeit der Steigungen der Geraden vom Düsenradius ergibt ein Wurzelgesetz, sodass man zu der empirischen Formel gelangt:

$$V_0 = V_M + 3,16 \cdot 10^{-4} \eta \sqrt{r_s} \quad (8)$$

wo V_0 und V_M in ccm, η in cPs und r_s in cm einzusetzen sind.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Abschnürzeit T_A vom Düsenradius r_s und der Viskosität η sind in Abb. 14 die T_A -Werte gegen r_s als Argument mit η als Parameter aufgetragen. Für gleiche Viskositäten liegen die Punkte recht gut auf Geraden. Nach einer schon früher mitgeteilten Vorstellung lässt sich das deuten, indem man T_A in zwei Teilzeiten zerlegt: In der ersten, vom Radius unabhängigen, wird nach

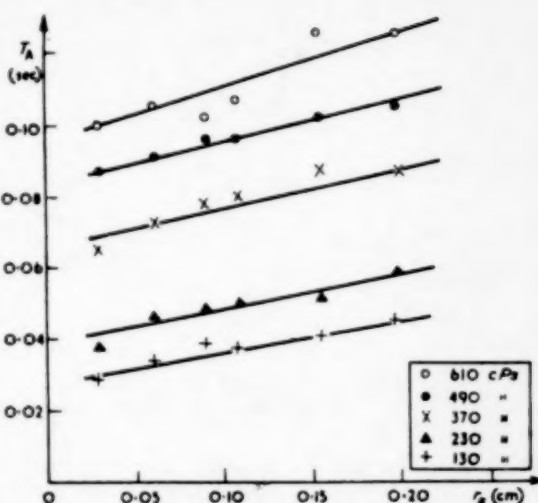


Abb. 14. Abschnürzeiten T_A in Abhängigkeit vom Düsenradius für verschiedene Viskositäten.

Erreichen von V_0 die Abschnürung eingeleitet, in der zweiten zieht sich der abschnürende Flüssigkeitswulst mit annähernd konstanter Radialgeschwindigkeit zusammen, diese Teilzeit kann als proportional dem Radius angenommen werden. Für die Radialgeschwindigkeit ergibt sich in Übereinstimmung mit früheren, sich auf das System Luft-Wasser beziehenden Überlegungen 8-10 cm/sec, hier macht sich also kein wesentlicher Einfluss der Viskosität bemerkbar.

Mit einer empirischen Formel lässt sich T_A (sec) in Abhängigkeit von η (cPs) und r_s (cm) darstellen durch:

$$T_A = 0,015 + 10^{-5} \eta^{1,41} + 0,09 r_s \quad (9)$$

Einfluss der Düsenform

Messungen an dünnwandigen Düsen zeigen Abweichungen gegenüber Bestimmungen des Blasenvolumens an dickwandigen Düsen gleichen Innendurchmessers (Tab. 1). Abb. 15 zeigt das für die Düse von $r_s = 0,146$ cm. Während V_0 übereinstimmt, unterscheiden sich die Steigungen der Geraden, d.h. die Abschnürzeiten T_A : bei den dünnwandigen Düsen ist T_A kleiner. Abb. 16 bringt T_A in Abhängigkeit vom Radius r_s für zwei verschiedene Viskositäten: mit wachsender Viskosität werden die Abweichungen zwischen

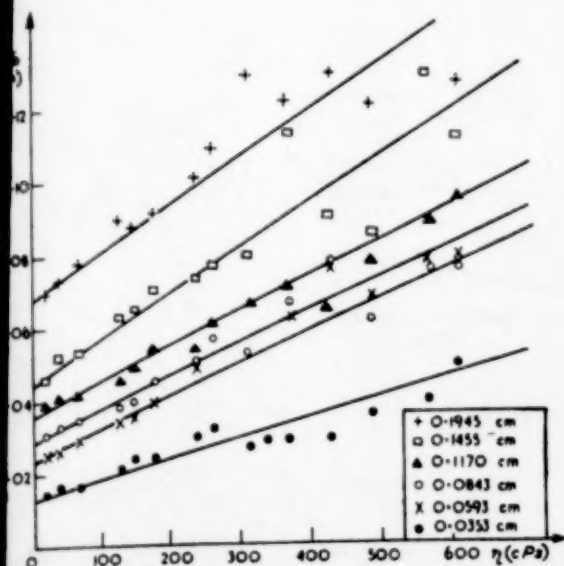


Abb. 13. Blasenvolumen V_0 , nach dessen Erreichung die Abschnürung einsetzt, in Abhängigkeit von der Viskosität für verschiedene Düsen.

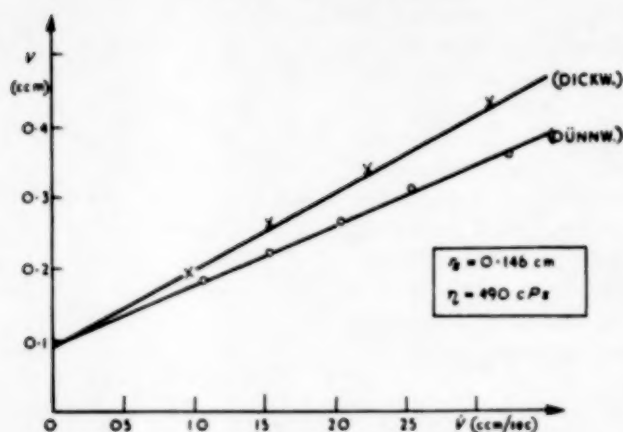


Abb. 15. Blasenvolumen \dot{V} in Abhängigkeit vom Durchsatz \dot{Q} für Düsen gleichen Innendurchmessers aber verschiedenen Aussendurchmessers bei hohen Viskositäten.

den T_A -Werten für dünn- und dickwandige Düsen grösser.

Die Erklärung für diese Erscheinung ergibt sich aus einer Betrachtung der Strömungsvorgänge bei der Ablösung. Wenn die Blase aufsteigt und sich abschnürt, muss in den Raum oberhalb der Düse Flüssigkeit einströmen. Kann die Flüssigkeit auch von unten nachfließen, wie

das bei den dünnwandigen Düsen nach Abb. 17a der Fall ist, geht die Abschnürung rascher vor sich, als es bei den dickwandigen Düsen der Fall ist, wo die Flüssigkeit nur von der Seite her nachströmt. (Abb. 17b).

Um diese Erscheinung zu erfassen, muss systematisch das Verhältnis von Düsenaußenradius zu Düseninnenradius von 1 bis zu ∞

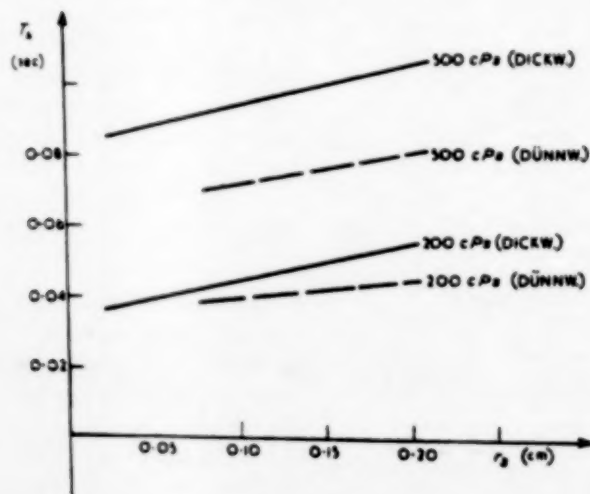


Abb. 16. Abschnürzeiten T_A in Abhängigkeit vom Radius für Düsen gleichen Innendurchmessers aber verschiedenen Aussendurchmessers (dick- und dünnwandige Düsen) bei zwei Viskositäten.

variiert werden. Die oben mitgeteilten und diskutierten Werte entsprechen wohl annähernd dem Verhältnis ∞ .

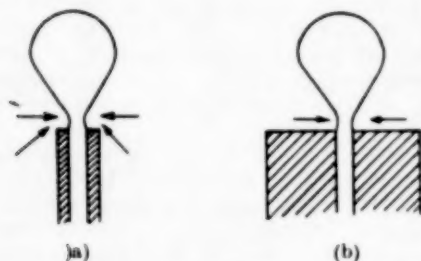


Abb. 17a und 17b. Flüssigkeitsströmung bei der Abschnürung an dünn- und dickwandigen Düsen.

Formelmässige Darstellung der Ergebnisse

Für die Abhängigkeit des Blasenvolumens von den hier wichtigen Einflussgrössen wurde von A. GUYER und E. PETERHANS [3] eine Formel vorgeschlagen, die nur als Grenzgesetz für sehr kleine Durchsätze Geltung beanspruchen kann,

da sie den Durchsatz nicht enthält. Aus den Beziehungen (7), (8) und (9) ergibt sich die allgemeinere Formel:

$$\dot{V} = 5,1 \cdot 10^{-3} \frac{\sigma}{\rho} r_s + 3,16 \cdot 10^{-4} \eta \sqrt{\frac{2}{r_s}} + (0,015 + 10^{-5} \eta^{1,41} + 0,09 r_s) \dot{V} \quad (10)$$

wobei die Oberflächenspannung σ in dyn/cm, die Dichte ρ in g/cm, der Düsenradius r_s in cm, die Viskosität η in cPs und der Durchsatz \dot{V} in ccm/sec einzusetzen sind. Die Formel gilt für Durchsätze oberhalb 0,2-0,3 ccm/sec und unterhalb $30 \sigma r_s^2$, höchstens jedoch $\frac{\sigma}{5}$ ccm/sec, sowie

für sehr breitrandige Düsen. Die Blasen müssen auf der Düseninnenkante aufsitzen, die Flüssigkeit darf die Düsenwand nicht benetzen.

In Tabelle 5 sind einige gemessene und nach (10) berechnete Blasenvolumen zusammengestellt, die Übereinstimmung ist recht gut.

Dem Leiter des Institutes, Herrn Prof. Dr. KÖLBEL, danken wir für wohlwollende Förderung der Arbeit und sein ständiges Interesse.

Tabelle 5

	cPs	dyn/cm	g/cm	r_s cm	\dot{V} ccm/sec	$V_{\text{gem.}}$ ccm	$V_{\text{ber.}}$ ccm
Glyc.-Wasser	430	65	1,25	0,0593	1	0,128	0,122
					3	0,286	0,267
	610	64,5	1,25	0,0593	1	0,174	0,170
					3	0,366	0,385
Zuckerlös	130	75	1,32	0,0593	1	0,0588	0,057
					3	0,126	0,116

ZUSAMMENSTELLUNG DER SYMBOLE

$\frac{x}{a}$ = bedeutet, dass die Längenpotenz x durch Division durch die entsprechende Potenz von a dimensionslos gemacht wurde

a = Laplace'sche Konstante = $\sqrt{\frac{2\sigma}{g\rho}}$ (cm)

f = Frequenz (1/sec)

g = Schwerebeschleunigung (cm/sec²)

r_a = Aussenradius der Düse (cm)

r_s = Innenradius der Düse (cm)

ρ = Flüssigkeitsdichte (g/cm³)

σ = Oberflächenspannung (dyn/cm)

T_n = Abschnürzeit (sec)

V = Blasenvolumen (cm³)

\dot{V} = Durchsatz (cm³/sec)

V_0 = scheinbares quasistatisches Blasenvolumen (cm³)

\dot{V}_g = oberer Grenzdurchsatz

V_m = theoretisch mögliches Maximalvolumen (cm³)

η = Viskosität (cPs)

LITERATURHINWEISE

- [1] SIEMES, W.; *Chemie-Ingenieur-Technik* 1954 **26** 479, dort Hinweise auf weitere einschlägige Arbeiten.
- [2] SIEMES, W.; *Chemie-Ingenieur-Technik* 1954 **26** 614.
- [3] GUYER, A. and PETERHANS, E.; *Helv. chim. Acta* 1943 **26** 1099.

Book reviews

J. M. COULSON and J. F. RICHARDSON: **Chemical Engineering**, Vol. II, 1955. Pergamon Press Ltd., London, and McGraw-Hill, New York. XVI + 588 pp. 60s. (£9).

THE subtitle of this volume is "Unit Operations." As a logical successor to Volume I, which was devoted to the basic concepts of fluid flow, heat and mass transfer, it contains the application of these concepts to the physical operations of material handling, mixing and separation. Naturally, the separation methods fill the greater part of this substantial book.

The authors, who have themselves contributed valuable and original material to this field in the course of many years, and who both have a wide teaching experience, have subdivided the book into five main sections. As far as possible a systematic division has been attempted, mainly on the basis of the mechanism involved. So we have the following sections:

- E - Flow of fluids past particles (fixed beds and packed columns; filtration; the centrifuge),
- F - Relative motion between fluid and particles (particles, bubbles, and drops; sedimentation, fluidization, and conveying; gas cleaning),
- G - Applications of mass transfer (leaching; distillation; gas absorption; extraction),
- H - Evaporation, crystallization, and drying,
- I - Size reduction and classification of solids, mixing.

The chapter on distillation is the longest one and contains nearly 100 pages.

It is hardly possible to present a detailed discussion of the various chapters. The amount of information collected in this book is overwhelming, and one wonders whether in the future it will still be possible to have all unit operations together in one volume of reasonable size without the omission of a number of essential aspects. Moreover, different groups of operation may require a rather different treatment. Thus, according to whether the topic is already a "science" or still an "art," one might analyse mechanisms and rate-determining factors or be merely descriptive. In between we may have the inevitable empirical correlations, multi-stage calculations, trial-and-error methods, etc., which in some textbooks tend to draw a curtain between the reader and the subject matter.

In this book the authors have, as much as possible, stressed the mechanisms involved in the various operations, thereby frequently referring to the material of Volume I. This starting point is well expressed by the final sentence of the authors' introduction: "It is only by understanding the mechanisms, and then the method of constructing the equipment, that it will be possible to obtain a complete picture, including the cost of operation." Of course, the fundamental aspects had to be amplified to a great extent by typical chemical-engineering calculations

(multi-stage processes in Section E) and sometimes by much empiricism (e.g. in Section I). But it is exactly the authors' point of view cited above which makes the book as a whole very valuable, not only to chemical-engineering students, but also to chemical engineers in practice. It is easy to read, thanks to a clear presentation and style.

Since the book has only two authors, the various topics have been treated in a "homogenous" manner. For the reader, this is a great advantage which outweighs the advantages of complete coverage of all the material by a group of experts. Many literature references conclude each chapter, including a number of very recent ones. The 121 problems at the end of the book will prove to be very useful.

H. KRAMERS

A. J. YOUNG: **An Introduction to Process Control System Design**, 1955. Longmans Green and Co. Ltd., London. XVII + 375 pp. 42s.

A book by an acknowledged authority is always to be welcomed. This book is, as would be expected, competent and thorough. Its aim is that of "interesting the reader who is not necessarily an instrument specialist but who is nevertheless concerned with automatic control as a tool or technique for increasing plant efficiency."

The presentation is very satisfactory, and the text is liberally interspersed with diagrams. The latter, though clear and adequate, are sometimes rather small. Minor errors only were noted, though exception must be taken to the use of "calorific value" of steam (p. 27) when enthalpy is meant.

An introductory chapter on economic aspects gives powerful arguments for increased application of automatic control on economic grounds. A chapter on the closed loop is followed by five chapters devoted to the characteristics, controllability, and response of process plant, and six on controllers in theory and practice including descriptions of the essential mechanism of a wide range of industrial makes of controller. There follow chapters on measuring and transfer lags, transfer stages, valve characteristics, and aspects of control system design. Six appendices deal with topics such as control terminology, controller adjustments, and the automatic factory.

Discussing report writing, KIRKBRIDE in one of his books quotes the advice given to a young lawyer, "Tell the judge what you are going to tell him. Then tell him. Finally tell him what you told him." This admirable method is followed here, the ideas of each chapter being nicely crystallized before the next is tackled. The book is thus extremely readable, and should fulfil the aim quoted above.

D. M. WILSON

VOL.
5
1956